RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 6 novembre 1904.

Matematica. — *Sopra le equazioni differenziali relative a certi covarianti di forme algebriche (estensione di alcune ricerche di Brioschi e Betti).* Nota del Corrispondente ERNESTO PASCAL.

Un invariante o covariante di una o di più forme binarie, considerato come dipendente dalle *radici* delle equazioni che si ottengono eguagliando a zero le forme stesse, soddisfa, come è noto, a certe equazioni differenziali che furono per la prima volta trovate da Brioschi (*Ann. di scienze matem. e fisiche*, t. V, 1854, pag. 207; *Op. matem.*, t. I, pag. 111; v. anche pag. 375). Poco più tardi il Betti (*Ann. di Matem.* (1), t. I, pag. 344; *Op. matem.*, t. I, pag. 178) in una breve Nota intitolata: *Sopra i combinanti*, che a prima vista potrebbe sembrare d'avere uno scopo alquanto diverso, riuscì in sostanza a presentare una notevole estensione delle equazioni che Brioschi avea trovato alcuni anni prima.

Il Betti considerò un sistema di $p-1$ forme di specie p (a p variabili omogenee) e *del medesimo ordine*, e avendo trovato che i loro *combinanti* divisi per una certa funzione dei coefficienti, si poteano considerare come dipendenti dai sistemi di soluzioni comuni alle $p-1$ equazioni ottenute eguagliando a zero le date forme, ricercò a quali equazioni differenziali doveano soddisfare i combinanti considerati come funzioni dei suddetti sistemi di soluzioni.

Ora è interessante osservare che le equazioni trovate da Betti hanno una portata assai maggiore di quanto egli non dicesse, e valgono non solo pei combinanti, ma per tutti quei covarianti, di un sistema di $p-1$ forme *di ordini anche fra loro diversi*, che soddisfanno ad una certa proprietà di cui diremo più sotto, e che inoltre, oltre le equazioni di Betti, ne esistono delle altre, intimamente ad esse congiunte.

A ciò è dedicata la presente Nota, della quale mi sembra anche non privo di interesse il metodo seguito. In un' altra Nota farò poi vedere che il sistema di tutte le equazioni qui ottenute gode di una importante proprietà generale, che deriva in modo naturale dal metodo stesso della nostra dimostrazione, e che ha la stessa origine e natura di quella cui soddisfa l'ordinario e noto sistema di equazioni differenziali per un covariante qualunque.

1. Sieno date $p-1$ forme a p variabili omogenee di ordini $n_1, n_2, \ldots n_{p-1}$:

$$(1)\quad \begin{cases} f_1 = a_x^{n_1} = \sum_r \dfrac{n_1!}{r_1! \ldots r_p!} a_{r_1 \ldots r_p} x_1^{r_1} \ldots x_p^{r_p} \quad , \quad \left(\sum_h r_h = n_1\right) \\ f_2 = b_x^{n_2} = \sum_r \dfrac{n_2!}{r_1! \ldots r_p!} b_{r_1 \ldots r_p} x_1^{r_1} \ldots x_p^{r_p} \quad , \quad \left(\sum_h r_h = n_2\right) \end{cases}$$

. . . . . .

e ponendo

$$(2)\qquad \frac{x_i}{x_p} = z_i \qquad (i = 1, 2, \ldots p-1)$$

indichiamo con

$$(3)\qquad z_{i1}, z_{i2}, \ldots z_{iN} \qquad (N = n_1 n_2 \ldots n_{p-1})$$

gli N sistemi di soluzioni comuni alle equazioni $f_1 = 0, f_2 = 0, \ldots f_{p-1} = 0$.

Indichiamo con P un *invariante* qualunque del sistema delle $p-1$ forme, che indicheremo con $\varphi_1, \ldots \varphi_{p-1}$, ottenute dalle f ponendovi $x_p = 0$, e sia $P^{(h)}$ il risultato ottenuto da P colla formola:

$$(4)\qquad P^{(h)} = \sum_a \sum_r r_h a_{r_1 \ldots r_h - 1, \ldots r_{p-1}, 1} \frac{\partial P}{\partial a_{r_1 \ldots r_{p-1} 0}}$$

in cui $\sum_a$ sta a significare che bisogna sommare tutti i risultati che si ottengono considerando prima i coefficienti a della prima forma, poi i coefficienti b della seconda, e così di seguito.

2. Consideriamo una trasformazione lineare delle variabili x:

$$(5)\qquad x_i = \sum_{h=1}^{p} \alpha_i^{(h)} x'_h$$

e sia

$$\Delta = |\alpha_i^{(h)}| \quad , \quad (h, i = 1, 2, \ldots p)$$

il determinante della trasformazione.

Le forme fondamentali $a_x{}^{n_1}$, $b_x{}^{n_2}$, ... diventino $a'_{x'}{}^{n_1}$, $b'_{x'}{}^{n_2}$, ... e i coefficienti simbolici trasformati a', b', ... si esprimeranno mediante gli antichi colle formole

$$(6) \qquad \begin{cases} a'_i = a_1 \alpha_1^{(i)} + \cdots\cdots + a_p \alpha_p^{(i)} = a_\alpha{}^{(i)} \\ b'_i = b_1 \alpha_1^{(i)} + \cdots\cdots + b_p \alpha_p^{(i)} = b_\alpha{}^{(i)} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Dalle (5) otteniamo

$$(7) \qquad x'_h = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^{p} A_i^{(h)} x_i$$

indicando con $A_i{}^{(h)}$ i complementi algebrici degli elementi $\alpha_i{}^{(h)}$ nel determinante Δ; e se poniamo:

$$\frac{x_i}{x_p} = z_i \quad , \quad \frac{x'_i}{x'_p} = z'_i$$

e, come sopra (v. formole (3)), indichiamo con z_{ij} $(i = 1, \ldots p-1)$ i valori dell'j^{mo} sistema di soluzioni comuni alle equazioni ottenute eguagliando a zero le $p-1$ forme date, e con z'_{hj} i valori del sistema trasformato, abbiamo le formole:

$$(8) \qquad z'_{hj} = \frac{\sum_{i=1}^{p-1} A_i^{(h)} z_{ij} + A_p^{(h)}}{\sum_{i=1}^{p-1} A_i^{(p)} z_{ij} + A_p^{(p)}}$$

in cui:

$$h = 1, 2, \ldots\ldots p-1$$
$$j = 1, 2, \ldots\ldots \mathrm{N} \qquad , \mathrm{N} = n_1 n_2 \ldots n_{p-1}$$

3. Immaginiamo ora *un covariante* J *del sistema delle* $p-1$ *forme* f, *che abbia la proprietà che, diviso per una opportuna potenza* λ *di un qualunque invariante* P, *delle* $p-1$ *forme* φ *ottenute dalle* f *ponendovi* $x_p = 0$, *risulti una funzione degli* N *sistemi di soluzioni* (3).

Se gli ordini delle $p-1$ forme sono tutti eguali, e P è p. es. il risultante delle φ, un *combinante* soddisfa appunto a questa condizione, e si ha

il caso considerato da Betti. Se $p = 2$, si ha il caso delle forme binarie, P diventa il primo coefficiente a_0 della binaria assegnata, e *ogni* covariante soddisfa evidentemente alla proprietà indicata; si ha il caso considerato da Brioschi.

Poniamo

$$\frac{J}{P^\lambda} = I; \tag{9}$$

per l'ipotesi, I dipenderà solo dalle radici (3), e dalle x, onde

$$J = P^\lambda . I \tag{10}$$

sarà funzione delle radici (3), di P, e delle x; sia di ordine m in queste.

Il covariante J scritto nelle variabili x' e nei coefficienti $a', b', \ldots$ sia indicato con J'; sarà:

$$J' = \Delta^q J . \tag{11}$$

Immaginiamo inoltre P scritto nei coefficienti $a', b', \ldots$ e indi sostituiti a tali coefficienti i loro valori (6); si avrà una certa espressione intera nelle $a, b, \ldots$ e nelle α, e che noi indicheremo con $P_{(\alpha)}$. Indicando con I' la I scritta nelle variabili e nei coefficienti trasformati, si ha, per (11):

$$I' = \frac{\Delta^q}{\left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right)^\lambda} . I . \tag{12}$$

Ora cercheremo di costruire una trasformazione delle quantità da cui J dipende, cioè delle radici (3), delle x, e di P, *diversa* da quella che risulterebbe dalle (6), (7), (8) e per la quale J si comporti come un *covariante assoluto.*

Propriamente lasciamo inalterate le (8), in luogo delle (7) poniamo:

$$x''_h = \Delta^{\frac{1}{p}} x'_h = \Delta^{\frac{1}{p}-1} \sum_{i=1}^{p} A_i^{(h)} x_i \tag{13}$$

e assoggettiamo infine la quantità P alla trasformazione:

$$P'' = \left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right) \Delta^{-\frac{1}{\lambda}\left(q+\frac{m}{p}\right)} . P \tag{14}$$

La J *scritta nelle* z', *nelle* x'', *e nella* P'' *è eguale alla* J, *cioè la* J *resta, rispetto alla trasformazione* (8), (13), (14), *invariata in senso assoluto.*

Infatti poichè I *non* dipende da P, la trasformazione (14) non influisce affatto sul mutamento che subisce la I, e poichè I è omogenea di ordine m nelle x, e poichè, se in luogo delle x'' si introducessero le x', la I subirebbe il cangiamento indicato dalla (12), diventerebbe cioè la I′ data dalla (12), così, indicando con I″ ciò che diventa la I scritta nelle x'', si ha evidentemente:

$$I'' = \Delta^{\frac{m}{p}} I'$$

cioè;

$$I'' = \frac{\Delta^{q+\frac{m}{p}}}{\left(\frac{P_{(\alpha)}}{P}\right)^{\lambda}} \cdot I \tag{15}$$

Perciò, indicando con J″ la J scritta nelle z' (date dalle (8)), nelle x'' (date dalle (13)), e nella P″ (data dalla (14)) si ha, secondo l'assunto:

$$J'' = P''^{\lambda} \cdot I'' = P^{\lambda} I = J . \tag{16}$$

I parametri della trasformazione qui operata sono naturalmente le α, e si ha la trasformazione identica quando:

$$\begin{cases} \alpha_k^{(h)} = 0 \quad , \quad h \neq k , \\ \alpha_h^{(h)} = 1 \end{cases} \tag{17}$$

Le equazioni differenziali cui soddisferà la J corrisponderanno alle varie trasformazioni infinitesime ottenute facendo variare uno dei parametri, di quantità infinitesime sui valori iniziali (17). Propriamente la J soddisferà ad equazioni del tipo:

$$\sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} Z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + \sum_{s=1}^{p} X_s \frac{\partial J}{\partial x_s} + \Pi \frac{\partial J}{\partial P} = 0 \tag{18}$$

in cui le Z, X, Π sono i risultati ottenuti formando le derivate di z', x'', P″ rispetto ad uno dei parametri α e indi ponendo per questi i valori (17); si hanno così tante equazioni differenziali per quanti parametri α, cioè in tutto p^2.

Calcoliamo ora le dette derivate. Racchiudendo in parentesi, e con un indice 0 in basso, le derivate quando in esse si sono sostituiti i valori (17),

si hanno in primo luogo le formole ausiliarie:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0\,, \quad \text{per } h \neq k$$
$$= 1\,, \quad \text{per } h = k$$

$$\left(\frac{\partial A_s^{(t)}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \Delta}{\partial \alpha_k^{(h)}\ \partial \alpha_s^{(t)}}\right)_0 = 1\,, \quad \text{per } h = k\,,\ t = s\,,\ k \neq s$$
$$= -1\,, \text{per } h = s\,,\ t = k\,,\ k \neq s\,,$$
$$= 0 \quad \text{in ogni altro caso,}$$

e indi, mediante queste, le altre:

$$(19) \qquad \begin{cases} Z'_{ij} = \left(\dfrac{\partial z'_{ij}}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } k \neq i\,,\ k < p \\ = -1 & \text{per } k = i\,,\ h = p \\ = -z_{hj} & \text{per } k = i\,,\ h < p \\ = z_{hj}\, z_{ij} & \text{per } h \neq k\,,\ k = p \\ = z_{ij} & \text{per } h = k = p \end{cases}$$

$$(20) \qquad \begin{cases} X_s = \left(\dfrac{\partial x''_s}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } h \neq k\ ,\ k \neq s \\ = -x_h & \text{per } h \neq k\ ,\ k = s \\ = \dfrac{1}{p}\, x_s & \text{per } h = k \neq s \\ = \left(\dfrac{1}{p} - 1\right) x_s & \text{per } h = k = s \end{cases}$$

Per calcolare ora le derivate di P'' basta cercare quelle di $P_{(\alpha)}$, la quale non è altro che P quando in luogo dei coefficienti simbolici $a_1\, a_2 \ldots$ $b_1\,, b_2 \ldots$ si pongono rispettivamente $a_{\alpha^{(1)}}\,, a_{\alpha^{(2)}}\,, \ldots\, b_{\alpha^{(1)}}\,, b_{\alpha^{(2)}}\,, \ldots$ Se in P_0 c' è il coefficiente effettivo:

$$(21) \qquad a_{r_1 \ldots r_{p-1}\, 0} = a_1^{r_1} \ldots a_{p-1}^{r_{p-1}} \quad , \quad \sum r = n_1$$

in $P_{(\alpha)}$ ci sarà in corrispondenza la formazione simbolica:

$$(22) \qquad a_{\alpha^{(1)}}^{r_1} \ldots a_{\alpha^{(p-1)}}^{r_{p-1}}$$

la quale ridiventa la precedente, quando per le α si pongono i valori iniziali (17). La derivata di (22) rispetto a $\alpha_k^{(h)}$ è:

$$r_h\, a_k . a_{\alpha^{(1)}}^{r_1} \ldots a_{\alpha^{(h)}}^{r_h - 1} \ldots a_{\alpha^{(p-1)}}^{r_{p-1}}$$

che pei valori (17) diventa:

$$(23)\qquad \begin{cases} r_h\, a_1^{r_1} \dots a_h^{r_h-1} \dots a_k^{r_k+1} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} & , \text{ se } h \neq k \\ r_h\, a_1^{r_1} \dots a_h^{r_h} \dots a_k^{r_k} \dots a_{p-1}^{r_{p-1}} & , \text{ se } h = k \end{cases}$$

Si vede di qui che il valore della derivata di $P_{(\alpha)}$ si ottiene facendo la somma delle derivate di P rispetto a ciascun coefficiente effettivo come (21), che esso contiene, e indi moltiplicando il risultato per (23). Ora si riconosce che, se è $k < p$, l'operazione che così viene a farsi non è altro che quella rappresentata dal primo membro di una delle note equazioni differenziali cui soddisfa un invariante qualunque delle forme date ridotte a contenere solo $p-1$ variabili omogenee, cioè nelle quali si sia messo $x_p = 0$. Ma P è appunto un invariante delle forme così ridotte, onde si vede che se è $k < p$, il valore della cercata derivata è zero, se $h \neq k$, ed è eguale ad ωP, in cui ω è il *peso* dell'invariante P, se $h = k$. Se poi è $k = p$, l'esponente r_k non potrà che essere zero, perchè P non contiene mai il simbolo a_p, e, per effetto della formola (4), il risultato sarà $P^{(h)}$, se $h < p$, e sarà evidentemente zero se $h = p$, perchè $P_{(\alpha)}$ non contiene $\alpha^{(p)}$. Tenendo conto della (14) e delle derivate di Δ, si ha perciò:

$$(24)\qquad \begin{cases} \Pi = \left(\dfrac{\partial P}{\partial \alpha_k^{(h)}}\right)_0 = 0 & \text{per } k < p \ , \ h \neq k \\ = P^{(h)} & \text{per } k = p \ , \ h \neq k \\ = \left[-\dfrac{1}{\lambda}\left(q + \dfrac{m}{p}\right) + \omega\right] P & \text{per } h = k < p \\ = -\dfrac{1}{\lambda}\left(q + \dfrac{m}{p}\right) P & \text{per } h = k = p \end{cases}$$

Sostituendo in (18) i valori trovati (19), (20), (24), e osservando che per (10) è $P_0 \dfrac{\partial J}{\partial P_0} = \lambda J$ e che è: $\sum x_s \dfrac{\partial J}{\partial x_s} = m\, J$, si hanno infine le equazioni differenziali:

$$(25)\qquad \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_p \frac{\partial J}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad (i = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(26)\qquad \sum_{j=1}^{N} z_{hj} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_h \frac{\partial J}{\partial x_i} = 0 \quad , \quad (h \neq i \ ; \ h, i = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(27)\qquad \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{hj}\, z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - x_h \frac{\partial J}{\partial x_p} = -P^{(h)} \frac{\partial J}{\partial P} \quad , \quad (h = 1, 2, \dots p-1)$$

$$(28) \qquad \sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} + x_i \frac{\partial J}{\partial x_i} = (\lambda\omega - q)J \qquad (i = 1, 2, \ldots p-1)$$

$$(29) \qquad \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{j=1}^{N} z_{ij} \frac{\partial J}{\partial z_{ij}} - x_p \frac{\partial J}{\partial x_p} = q\,J$$

di cui *le prime tre*, quando si assuma per P il risultante delle φ, sono precisamente le equazioni ottenute da Betti pei combinanti [1], salvo il cangiamento di notazione.

Come si vede noi veniamo così a trovare che *le stesse equazioni valgono per una classe assai più vasta di covarianti e propriamente per tutti quelli di cui si parla al principio del § 3.*

Si può esaminare che significato ha $P^{(h)}$ quando P è, come nel caso di Betti, il risultante delle φ.

Fra le $f_1 = 0 \ldots f_{p-1} = 0$ eliminando $x_1 \ldots x_{h-1}\ x_{h+1} \ldots x_{p-1}$ si ponga il risultato sotto la forma

$$(30) \qquad P\,x_h^N + P^{(h)}\,x_h^{N-1}\,x_p + \cdots = 0$$

in cui è chiaro che il primo coefficiente P è il risultante delle f per $x_p = 0$, cioè delle φ.

Si può mostrare che il secondo coefficiente $P^{(h)}$ di (30) è esattamente ciò che risulta da (4). Giacchè è evidente che, se nell' espressione simbolica di P (risultante delle φ), in luogo di $a_h, b_h, \ldots$, poniamo

$$\alpha_h \equiv a_h + a_p \frac{x_p}{x_h}$$

$$\beta_h \equiv b_h + b_p \frac{x_p}{x_h}$$

si deve ottenere il primo membro di (30) diviso per x_h^N. Ora il mutamento indicato corrisponde a porre in P, consecutivamente, in luogo di ciascun coefficiente $a_1^{r_1} \ldots a_{p-1}^{r_{p-1}} \equiv a_{r_1 \ldots r_{p-1}\,0}$ la espressione:

$$a_1^{r_1} \ldots \left(a_h + a_p \frac{x_p}{x_h}\right)^{r_h} \ldots a_{p-1}^{r_{p-1}} \equiv a_{r_1 \ldots r_{p-1}\,0} + r_h\, a_{r_1 \ldots r_h - 1, \ldots r_{p-1}, 1} \frac{x_p}{x_h} + \cdots$$

[1] *Opere Matem.* t. I, pag. 181. È bene avvertire che in Betti è incorso un evidente errore di stampa, riprodotto anche a pag. 181 delle *Opere Matem.* Il primo termine dell' equazione che in Betti porta il numero (9) deve essere moltiplicato per y_0.

e similmente per i coefficienti $b, \ldots$ Ciò mostra che $P^{(h)}$ di (30) si ottiene appunto colla formola (4).

Se P è il risultante delle φ, *il suo peso* ω *è eguale ad* N, come risulta facilmente dalla nota formola che lega i gradi e il peso di un invariante.

4. Se nella (28) facciamo variare i da 1 a $p-1$, sommiamo i risultati e indi sottragghiamo la somma da (29), otteniamo

$$-m = pq - \lambda(p-1)\omega$$

e indicando con $k_1 \ldots k_{p-1}$ i gradi di J nei coefficienti di $f_1 \ldots f_{p-1}$ e ricordando che

$$q = \frac{\sum_{s=1}^{p-1} n_s k_s - m}{p}$$

si ha la formola:

$$\lambda = \frac{pq + m}{(p-1)\omega} = \frac{\sum_{s=1}^{p-1} n_s k_s}{(p-1)\omega} \tag{31}$$

che determina l'esponente λ di cui si parla nell'ipotesi fatta sul principio del § 3.

Il sistema delle equazioni (25)...(29) soddisfa, come abbiamo annunziato, ad una proprietà interessante; ma di ciò, insieme ad altre cose, tratteremo in una prossima comunicazione.

Chimica. — *Studî sulla racemia* [1]. Nota di Giuseppe Bruni, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente [2] fu svolta la teoria generale dei fenomeni crioidratici nelle miscele di isomeri ottici e vennero esposti i risultati di alcune ricerche eseguite intorno a questo soggetto assieme a F. Finzi. Due fra le serie di esperienze comunicate si riferivano a soluzioni degli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrico e diacetilracemico in bromuro d'etilene ed in p.xilolo. Dissi allora che mi riservavo di mostrare come dalla forma della superficie di congelamento e dall'andamento delle relative isoterme (loc. cit., figg. 2 e 3) si potessero trarre conclusioni intorno allo stato molecolare dei corpi disciolti e cioè all'esistenza o meno di molecole racemiche in soluzione.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Questi Rendiconti, 1904, II, 349..

Già precedentemente io e Padoa (1) avevamo mostrato che in soluzione nei due suaccennati solventi l'etere diacetilracemico in determinate condizioni esiste parzialmente non dissociato.

Mi propongo ora di coordinare queste due serie di esperienze riferentisi l'una unicamente alla teoria delle fasi e l'altra alla teoria molecolare. A tale trattazione fui indotto fra l'altro da una discussione epistolare avuta su tale soggetto col mio amico il prof. W. Meyerhoffer di Berlino.

Richiamo assai brevemente il procedimento seguito da me e Padoa. Noi partimmo dal concetto che la dissociazione del corpo racemico (che nelle soluzioni pure è pressochè completa) dovesse retrocedere in presenza di un eccesso di uno dei due componenti; perciò partendo da una soluzione che conteneva già una certa quantità dell'etere tartrico, aggiungevamo quantità crescenti dell'etere racemico e determinavamo gli ulteriori abbassamenti. Si trovò che questi erano sempre notevolmente più piccoli dei normali e conducevano quindi a pesi molecolari più elevati, e cioè alla ammissione che esistessero in soluzione un certo numero di molecole racemiche indissociate. L'anomalia andava però diminuendo col crescere delle concentrazioni del corpo racemico, ciò che veniva attribuito al fatto che l'eccesso di etere tartrico veniva facendosi relativamente sempre minore e diminuiva quindi la sua influenza nel far retrocedere la dissociazione. Con una serie di misure parallele eseguita aggiungendo etere tartrico a soluzioni contenenti già altro etere tartrico, ci assicuravamo che l'anomalia non fosse dovuta all'essere la soluzione troppo concentrata. Per illustrare meglio la cosa riporto qui una serie delle misure allora eseguite in bromuro d'etilene sui cui dati numerici mi riservo di istituire più innanzi calcoli quantitativi.

Concentrazione iniziale dell'etere tartrico	Concentrazioni dell'etere racemico	Abbassamenti termometrici	Depressioni molecolari	Pesi molecolari
3,38	0,72	0°,255	92,8	333
»	1,35	0, 49	95,1	325
»	1,99	0, 74	97,4	317
			$C_{10}H_{14}O_3$ =	262

Aggiungendo invece etere tartrico ad una soluzione che ne conteneva già il 3,31 %, si ottenevano pei pesi molecolari numeri assai più bassi (269, 297, 301).

Vediamo ora se dalla posizione dei punti crioidratici quali per questo caso furono trovati da me e Finzi possano trarsi conclusioni analoghe.

(1) Questi Rendiconti, 1902, I, 212.

Userò perciò di un sistema di rappresentazione grafica che mi fu suggerito da Meyerhoffer nella discussione suaccennata; nella fig. 1 si portano sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni *complessive* in etere destro + etere racemico.

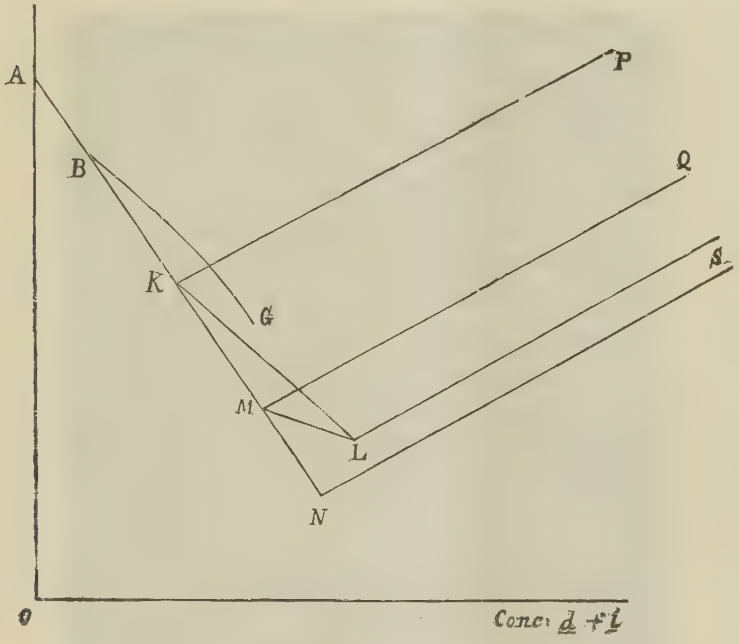
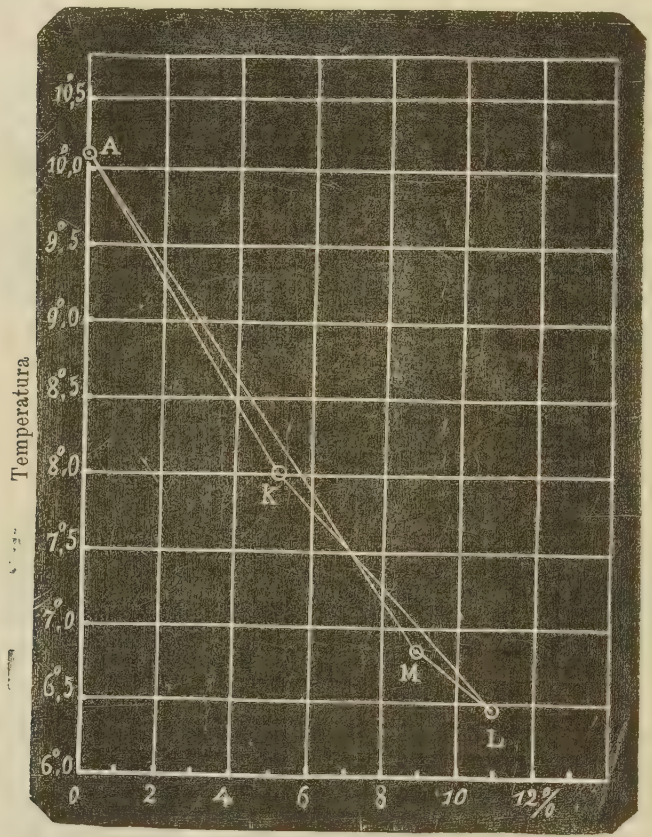


Fig. 1 (schematica)

Siccome l'etere racemico dà da solo abbassamenti uguali o di poco inferiori a quelli dati dal tartrico, le curve di congelamento relative possono ritenersi come coincidenti ed i rispettivi punti crioidratici K e M saranno quindi approssimativamente sulla stessa retta. In questi punti la retta stessa si incontrerà colle curve KP e MQ che conducono rispettivamente ai punti di fusione degli eteri tartrico e racemico (104°,3 e 83°,8). Se ora anche nelle soluzioni miste permanesse la scissione completa del corpo inattivo e si avessero cioè gli stessi abbassamenti, anche il punto crioidratico misto N dovrebbe giacere sulla stessa retta. Se invece si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, si avrà un punto L situato a destra della retta AKMN e le curve crioidratiche KL e ML lungo le quali questo punto si può raggiungere dai due punti crioidratici semplici, formeranno colla retta stessa un angolo più o meno accentuato. Dal punto L (o N) partirà poi la curva LS (o NS) che va al punto eutectico *destro* + *racemico* (83°,4, Adriani, Zeitschr. f. physik. Ch. *33*, 467) (1900) (1).

(1) Per maggiore chiarezza ho mantenuto per indicare le curve corrispondenti nelle figg. 1 e 2, le stesse lettere che nelle figg. 2 e 3 della Nota precedente.

Il diagramma fig. 2 rappresenta la posizione dei punti ora detti per le soluzioni degli eteri diacetiltartrici in bromuro d'etilene. Si vede da essa che effettivamente le rette AK e AM sono poco discoste; però la AM è



Concentrazione $d + i$

Fig. 2.

alquanto meno inclinata dell'altra ciò che starebbe ad accennare che anche in soluzioni dell'etere racemico puro sussiste una, per quanto lieve, racemizzazione. Le rette KL e ML formano poi colle precedenti un angolo abbastanza pronunciato, e quindi già dalla posizione dei punti crioidratici si può concludere all'esistenza di molecole racemiche in soluzione. Ecco ora le coordinate dei singoli punti del diagramma colle relative depressioni molecolari.

Punti	Concentrazione complessiva $d+l$	Temperatura di congelamento	Abbassamenti	Depressioni molecolari
A	0,0	10°,10	0°,00	—
K	5,1	8, 01	2, 09	107,4
M	8,9	6, 86	3, 24	95,4
L	10,8	6, 44	3, 66	88,8
		Depressione molecolare teorica =		118,0

Naturalmente perchè dalla posizione dei punti crioidratici si possano trarre conclusioni attendibili su questo argomento, occorre che essi corrispondano a soluzioni abbastanza diluite per restare entro il limite di validità delle leggi delle soluzioni.

Nel sistema grafico ora usato i risultati miei e di Padoa vengono ora rappresentati così, che partendo da una concentrazione data di etere tartrico e cioè da un punto B (fig. 1) ed aggiungendo etere racemico gli abbassamenti successivi invece di proseguire per la retta BM seguono una curva BC che forma colla prima un angolo. Tale curva si presenta concava verso la BM corrispondentemente all'andamento sopraccennato di questi valori e cioè al diminuire dell'anomalia col crescere delle concentrazioni.

Veniamo ora alla forma della superficie di congelamente e delle relative isoterme. Torniamo alla rappresentazione grafica usata nella Nota precedente, e cioè portiamo sulle ascisse la quantità di *destro* e sulle ordinate la quantità di *levo* contenute in 100 parti di solvente ed immaginiamo nella fig. 3 portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno le temperature.

Immaginiamo due punti A e B tali che sia $OA = OB$ e cioè rappresentanti i punti di congelamento di soluzioni equimolecolari che supporremo abbastanza diluite; uniamo ora questi due punti con una retta. Tali punti si trovano manifestamente ad una stessa temperatura. Il punto C che si trova sulla bisettrice Oi rappresenta una soluzione del corpo racemico la cui concentrazione complessiva *destro* + *levo* è uguale a quella delle soluzioni A e B, perchè è la somma delle sue coordinate $CE + CF = OA = OB$; dato ora che il racemico sia completamente scisso nei componenti, anche il punto C si trova alla stessa temperatura di A e di B. Supponendo ora che anche in tutte le soluzioni miste la dissociazione fosse completa, anche tutti gli altri punti della retta ACB si troverebbero alla stessa temperatura,

poichè per qualunque di essi, p. es. D, è la somma delle coordinate DG + DH = OA = OB.

Se ciò fosse, le isoterme sarebbero rette orizzontali perpendicolari alla O*i*, e la superficie di congelamento sarebbe un piano pure perpendicolare al piano verticale generato da O*i*.

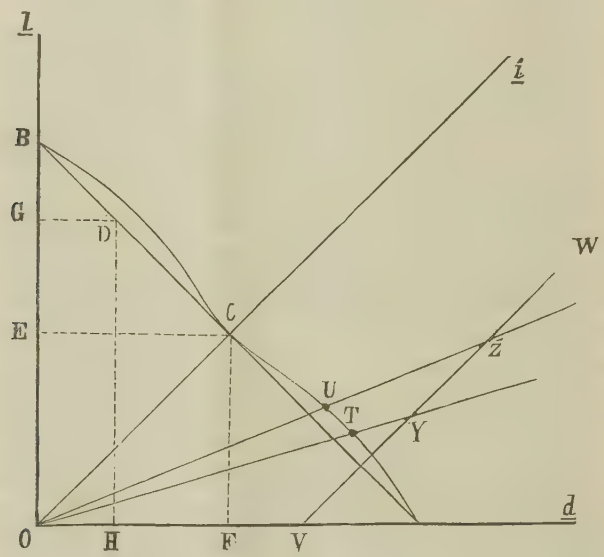


Fig. 3. (schematica)

Siccome invece fu trovato che nelle soluzioni miste si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, ad un punto qualsiasi della retta ACB, p. es. a D, non spetterà una temperatura uguale a quella di A, di C e di B, ma bensì una temperatura superiore a quelle. L'isoterma sarà quindi evidentemente costituita da due rami di curva che passando per A, C e B siano situati a destra della retta e concavi verso di questa.

I punti singoli di questa isoterma, p. es. T e U, potrebbero determinarsi preparando un miscuglio di *destro* + *levo* in un dato rapporto e sciogliendone nel solvente quantità crescenti in modo da seguire una retta OT od OU fino ad aver una soluzione che congeli alla temperatura cercata. Tali punti possono però anche venir dedotti dalle esperienze mie e di Padoa. Noi partivamo infatti da un punto V contenente una certa quantità di *destro* ed aggiungevamo quantità crescenti di *racemico*; seguivamo così una retta VW parallela ad O*i*, determinando successivamente punti di congelamento come Y e Z. È chiaro che calcolando ora per ciascuno di detti punti la concentrazione complessiva in *destro* + *levo* e gli abbassamenti complessivi corrispondenti, si potranno calcolare per interpolazione le concentrazioni dei

punti T e U della isoterma voluta i quali si trovino sulle OY e OZ. Io ho eseguito un simile calcolo sulla serie di misure mie e di Padoa riportate in principio e ne ho dedotti alcuni punti della isoterma corrispondente a 9°.

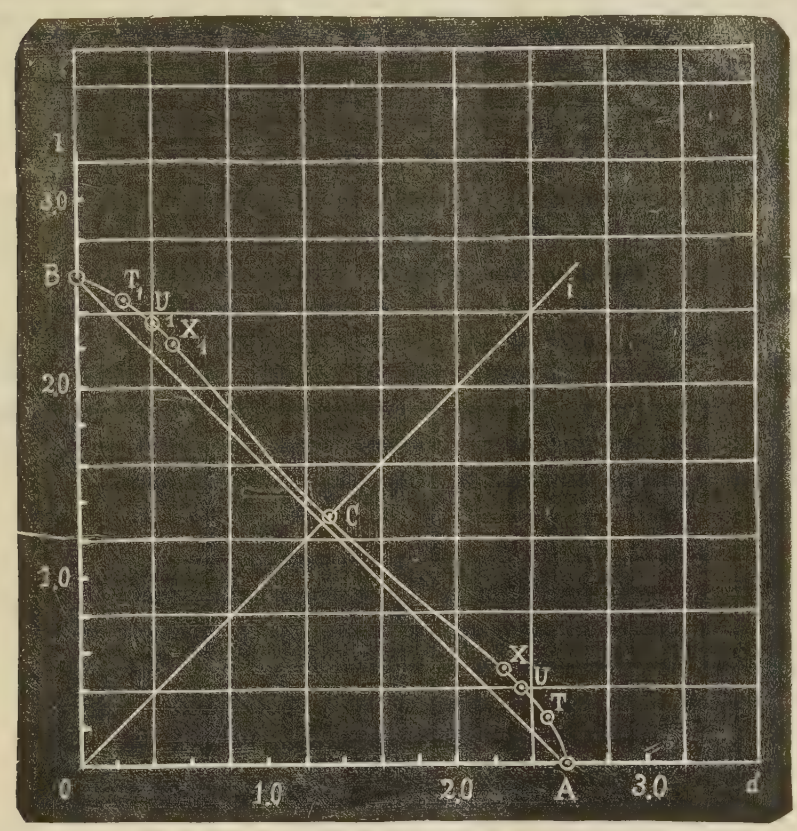


Fig. 4.

I punti C ed A (e per simmetria B) sono interpolati dalle esperienze mie e di Finzi. I dati numerici risultano dalla tabella seguente, e la forma della isoterma si vede dal diagramma fig. 4.

Punti	Concentrazioni delle soluzioni congelanti a 9°			Depressioni molecolari
	complessive	*destro*	*levo*	
A	2,596	2,596	0,000	111, —
T	2,717	2,478	0,239	106, 0
U	2,739	2,348	0,391	105,2
X	2,747	2,239	0,508	104,9
C	2,664	1,322	1,322	109, —

Colgo l'occasione per pubblicare i risultati di altre serie di misure eseguite assieme al dott. Padoa fino da due anni fa e non mai pubblicate prima.

Trovammo con esse che oltre che nei solventi già prima usati (benzolo, p.xilolo, bromuro d'etilene) l'etere diacetilracemico esiste parzialmente indissociato anche in soluzione nel difenilmetano e nella naftalina. Le esperienze con questo ultimo solvente sono specialmente interessanti perchè mostrano che la racemizzazione sussiste anche a temperature abbastanza elevate, come al punto di fusione della naftalina (80°).

Pel difenilmetano non sembrandoci sufficientemente sicura la costante $k = 67$ data da Eykman ([1]), la verificammo sciogliendovi il difenile e l'etere dimetilico dell' idrochinone ed ottenemmo infatti due serie di valori assai concordanti e la cui media è 71. Adoperammo quindi questo valore.

Per entrambi i solventi eseguimmo la serie di misure parallele aggiungendo etere tartrico a soluzioni che ne contenevano già una certa quantità. Ottenemmo operando in tal modo valori affatto normali, ciò che dimostra che i pesi molecolari più alti avuti coll'etere racemico sono veramente dovuti a racemizzazione e non all'essere le soluzioni troppo concentrate.

I. *Con etere tartrico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere tartrico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_6 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,385	1,075	0°,30	254
»	2,191	0, 60	259
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,918	0,818	0°,23	249
»	1,731	0, 46	264
»	2,724	0, 695	275

([1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, IV, 501 (1889).

II. *Con etere racemico.*

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,339	0,994	0°,255	277
»	2,148	0 525	290
»	3,130	0, 755	294
3,323	1,595	0, 385	294
»	2,449	0, 59	294
3,274	0,871	0, 225	275
»	1,815	0, 45	294
»	2,724	0, 67	289
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,625	0,804	0°,185	304
»	1.672	0, 40	279
»	2,493	0, 61	286
3,968	0,840	0, 20	294
»	1,707	0, 41	291
»	2,548	0, 62	284

Accennerò infine che anche coll'etere etilico dell'acido bibromofenilpropionico racemico in presenza dell'isomero destrogiro, si hanno in soluzione in naftalina numeri che conducono ad ammettere una parziale racemizzazione.

Chimica Agraria. — *Ricerche intorno alla germinazione del Faggio* (1). Nota preliminare di G. Sani, presentata dal Socio G. Koerner.

L'estendere lo studio sulla germinazione a piante perenni aventi semi ricchi in grasso, è indubbiamente di grande interesse anche per vedere se dalle sostanze di semi oleiferi, appartenenti a famiglie diverse, si verificano metamorfosi differenti durante il periodo della germinazione. È per questa ragione che ho intrapreso l'esame della germinazione del Faggio (Amentacea) in confronto dell'Olivo (Oleracea) piante entrambi a semi molto ricchi in grassi.

I semi di Faggio (faggiola) che mi sono potuto procurare, di aspetto bellissimo, hanno presentato grandi difficoltà a germinare per la loro sensibilità all'asciutto, alla troppo umidità ed alle condizioni di temperatura. Infatti le due prime porzioni di cinque chilogrammi ciascuna non germinarono affatto, la prima perchè mantenuta per tre settimane circa in ambiente secco a 20°; la seconda per avere elevata la temperatura nella camera di germinazione a 30°.

Dopo parecchî tentativi ho potuto stabilire che le condizioni migliori di temperatura per la rapida germinazione di questi semi sono presso i 15°, con una moderata umidità.

Analisi dei semi.

L'analisi dei semi di Faggio venne eseguita levando lo spermoderma, nella considerazione che esso non va a far parte delle nuove piantine.

Umidità a 100° = 21,46 %

Determinazione dei grassi.

Il grasso venne determinato nei semi secchi a 100° finamente polverizzati, estraendoli in un apparecchio Soxhlet fino ad esaurimento: gr. 14,476 di semi diedero gr. 5,5265 di estratto etereo, il che da 38,19 % di grassi. L'estratto etereo è di colore giallo paglierino, fluido normalmente, di sapore dolce e fornì un numero di iodio uguale a 108,72; il Villavecchia dà per l'olio di faggio, un numero di iodio compreso fra 104-111°.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Agraria del R. Istituto Superiore Agrario di Perugia.

Sostanze proteiche.

La determinazione di azoto venne eseguita col metodo Kjeldahl sopra gr. 3,193 di sostanza che richiesero cmc. 11,3 di H^2SO^4 normale, pari ad azoto gr. 0,1582 il che dà % 4,95 di azoto, pari a 30,93 % di sostanze proteiche. Verificai che nei semi non sono presenti prodotti di decomposizione degli albuminoidi.

Pentosani.

Per constatare la quantità di queste sostanze organiche venne adottato il metodo alla floroglucina del Cuncler; gr. 3,23 di semi secchi fornirono gr. 0,1176 di floroglucide pari a gr. 0,063 di pentosani che riferiti a 100 gr. di sostanza secca dà gr. 1,95 pentosani.

Sostanze saccarificabili con H^2SO^4 al 5 %.

Per azione di una prolungata ebollizione con H^2SO^4 al 5 % ebbi da gr. 3,22 di polveri di semi secchi a 100° un liquido che neutralizzato e defecato opportunamente mi fornì gr. 0,360 di rame pari a gr. 0,10 di destrosio, il che riferito a 100 dà 5,90 % di destrosio.

Dal complesso di queste determinazioni si vede come la composizione dei semi di faggio si scosta assai da quella dei semi di olivo, specialmente sulla quantità di sostanze proteiche e di sostanze saccarificabili (1).

Ricerche sulle piantine di faggio eziolate.

I semi di faggio vennero posti a germinare sopra sabbia leggermente inumidita entro casse poste nella camera di germinazione, mantenuta allo scuro alla temperatura di 15°; dopo pochi giorni cominciarono a germinare ed appena le piantine ebbero aperte le foglioline, vennero raccolte e vi si determinò l'umidità a 100° che risultò di gr. 82,23 %, per cui la sostanza secca è + 17,77 %.

Determinazione del grasso.

Ritenendo che la determinazione del grasso dovesse avere una grande importanza, venne eseguita in due periodi vegetativi successivi, cioè sulle piantine appena germinate prendendo di queste secche a 100° gr. 2,9975 ed

(1) Rend. Acc. dei Lincei, vol. IX, 1° sem. 1900, fasc. 2°.

estraendoli con etere in apparecchio Soxhlet fino ad esaurimento, si ottenne un residuo di gr. 0,1885, il che dà 6,28 % di estratto etereo (prima determinazione, 25 maggio 1904); la seconda determinazione venne fatta il 3 giugno 1904, prendendo gr. 2,1558 di germogli essicati a 100°, estraendoli pure con etere e questa diede gr. 0,1172 di grasso, il che dà 5,43 %, questa diminuizione dimostra che continua la utilizzazione dei grassi durante il primo stadio di vita di queste piante. Ma ciò che ha, a mio parere, maggiore importanza, è la natura del grasso estratto dai germogli; esso contrariamente a quello dei semi ha consistenza pressochè solida e fornisce un numero di iodio molto basso, cioè uguale a 57,47, mentre l'olio dei semi di faggio da un numero di iodio uguale a 108,72, la qualcosa rende probabile che fra i gliceridi contenuti nei semi come riserva, vengano prima utilizzati nel germogliamento quelli ad acidi non saturi, perchè più facilmente scindibili.

Il grasso non contiene che una traccia di insaponificabili, tanto che per vedere se era presente una fitosterina, mi convenne di estrarre con etere un rilevante peso di germogli e dopo saponificazione del residuo con KOH alcoolica ed estrazione con etere, mi fu possibile sull'estratto etereo avere la reazione del Salkowscki.

Determinazione delle sostanze azotate.

Venne dapprima stabilita la quantità totale di azoto contenuta nei germogli determinandolo col metodo Kjeldahl sopra gr. 1,269 che richiesero cmc. 4,6 di H^2SO^4 normale pari a gr. 0,0644 di azoto, per cui si calcola azoto totale % 5,12, quantità pressocchè uguale a quella contenuta nei semi. Senonchè nei germogli è facile vedere la presenza di prodotti di scomposizione di albuminoidi, pelchè credetti opportuno stabilire in che rapporto essi stanno agli albuminoidi veri: gr. 1,1223 di sostanza trattati col metodo Stutzer fornirono un residuo insolubile nel quale venne determinato l'azoto col solito metodo ed occorsero cmc. 2,1 di H^2SO^4 normale pari ad azoto gr. 0,0294 e per % 2,62; sicchè l'azoto dei prodotti di scomposizione degli albuminoidi è rappresentato nei germogli per 2,50 %, quasi per la metà del totale.

Questo fatto comune nelle piante di cui si è studiata la germinazione all'oscurità dal Schultze, dal Menozzi non pare verificarsi invece per l'olivo ove la migrazione delle sostanze proteiche dal seme alla piantina deve avvenire passando per sostanze ancora molto complesse, perchè a me non fu possibile finora afferrare la presenza di amminoacidi.

Idrati di carbonio.

Questo gruppo di sostanze organiche venne preso in esame per una preliminare divisione quantitativa dei principali rappresentanti; infatti prove

dirette a vedere se nei germogli esistevano zuccheri riduttori come tali diedero risposta affermativa; perciò gr. 2,1558 di germogli secchi a 100° esauriti con acqua riportato il liquido a 250 cmc. previa defecazione di questa si prelevarono 100 cm. che fornirono gr. 0,0425 di rame che valutati per destrosio da gr. 0,02215 e per 100 di sostanza si calcola gr. 2,57 di destrosio. D'altra parte una nuova porzione di un grammo di germogli venne esaurita con acqua e l'estratto acquoso sottoposto all'idrolisi con acido cloridrico diluito e dopo neutralizzato e defecato fornì gr. 0,164 di rame pari a gr. 0,0838 di destrosio e per cento grammi di germogli gr. 8,38. — La quantità relativamente grande di uno zucchero idrolizzabile, mentre si constata contemporaneamente nelle piantine di faggio una forte tendenza a lignificarsi con rapidità, fa pensare che si tratti di saccarosio, che forse sarà l'intermediario alla formazione del ligno-cellulosio e ciò in armonia alle esperienze del Brown e del Morris (I. Chem. Soc. 1893) intorno alla formazione del cellulosio nelle piante. Sapendo che sintomo della formazione del ligno-cellulosio è la comparsa di metossili — OCH^3 — nella molecola del composto che va generandosi, mi parve interessante la determinazione della quantità di metossili fino dai primi periodi di vita di queste piantine. — Infatti in germogli raccolti dopo pochi giorni dallo sbocciamento ed essiccati a 100°, determinai col metodo Zeisel la quantità di metossili in un grammo di prodotto, che mi fornì gr. 0,0885 di ioduro d'argento, pari a gr. 0,0116 di ossimetili e per 100 parti gr. 1,16 di OCH^3.

In questo periodo di vita delle piantine si riscontra già una quantità rilevante di materiale resistente all'idrolisi con H^2SO^4 e con KOH al 5 %; infatti gr. 1 di sostanza secca lasciarono cimentati da questi liquidi un residuo di gr. 0,1435, il che dà per 100 — 14,35 di cellulosio greggio; si vede paralellamente la formazione di una buona quantità di materiali atti a dare furfurolo, tanto che una determinazione di pentosani ne dimostrò presenti oltre il doppio di quelli che si incontrano nei semi: da gr. 1,3246 di germogli si ebbero gr. 0,1082 di floroglucide pari a gr. 0,058 di pentosani e per % di sostanza 4,37.

Ulteriori, più particolareggiate ricerche, specialmente sugli idrati di carbonio dei germogli di faggio avrò l'onore di comunicare prossimamente a questa illustre Accademia.

Chimica. — *Sui composti solfocianici del palladio* (1). Nota di Italo Bellucci, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Per la limitatissima stabilità dei composti di tipo tetravalente, il palladio si discosta notevolmente dal suo omologo, il platino. Ben pochi sono infatti, a confronto del platino, i composti fin qui conosciuti, sia semplici che complessi, del palladio tetravalente. Così, mentre per il platino tetravalente sono stati caratterizzati tutti i composti alogenati semplici ($PtCl^4$, $PtBr^4$, PtI^4) e complessi ($PtCl^6X^2$, $PtBr^6X^2$, PtI^6X^2) non si conoscono tra i composti corrispondenti del palladio altro che alcuni cloropalladati $PdCl^6X^2$ (il biossido di palladio trattato con acido cloridrico svolge cloro). Parimenti i composti ammoniacali del palladio, sia riferibili al palladoammonio che al palladodiammonio, appartengono tutti al tipo PdX^2, a differenza di quello che avviene per il platino di cui sono ben numerosi i composti ammoniacali riferibili al tipo PtX^4.

Inoltre se per il platino non si hanno cianuri, ossalati e nitriti complessi puri di tipo tetravalente, i relativi composti di tipo bivalente hanno una marcata tendenza a sommare una molecola di alogeno per addivenire a complessi misti del platino tetravalente:

$$Pt(CN)^4X^2 \longrightarrow Pt\frac{(CN)^4}{Al^2}X^2$$

$$Pt(C^2O^4)^2X^2 \longrightarrow Pt\frac{(C^2O^4)^2}{Al^2}X^2$$

$$Pt(NO^2)^4X^2 \longrightarrow Pt\frac{(NO^2)^4}{Al^2}X^2$$

proprietà addittiva che non è stata finora riscontrata nei palladocianuri, palladoossalati e palladonitriti, per quanto anche per il palladio sieno stati trovati sali complessi ad anione misto, appartenenti però sempre al tipo bivalente (così ad es.: il sale $Pd\frac{(NO^2)^2}{Cl^2}K^2$ descritto da Vèzes (2) ed il sale $Pd\frac{(C^2O^4)}{(NO^2)^2}K^2$ descritto da Rosenheim ed Itzig) (3).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Compt. Rend. *115*, 111.

(3) Zeitschr. anorg Chemie, *23*, 28.

Tra i composti complessi puri derivati dal platino tetravalente, oltre gli alogenoplatinati su menzionati, trovansi anche i platisolfocianati $Pt(SCN)^6X^2$, sali splendidi, di notevole stabilità, scoperti da Buckton (1) fin dal 1854.

Pochissimo o nulla si conosce al contrario circa i solfocianuri del palladio, sia semplici che complessi.

Si presentava di un certo interesse quindi lo studio dei composti solfocianici del palladio, sia in riguardo ai palladosolfocianati non ancora noti, sia anche per esperimentare se il gruppo (SCN)', che dà generalmente complessi più stabili di quello che gli alogeni, fosse capace di formare anche per il palladio, come li forma per il platino, solfocianuri complessi di tipo tetravalente $Pd(SCN)^6X^2$, per poter così affermare con nuovi composti la tendenza tanto limitata del palladio a funzionare da elemento tetravalente.

Io ho eseguito in proposito delle ricerche con le quali ho potuto anzitutto identificare anche per il palladio bivalente composti perfettamente paragonabili ai platosolfocianati $Pt(SCN)^4X^2$. Sono giunto poi con tali ricerche alla conclusione che, a differenza del platino, non esistono, o sono instabilissimi, nemmeno i composti solfocianici riferibili al palladio tetravalente. Tutte le varie maniere infatti da me sperimentate per ottenere i palladisolfocianati, maniere che succintamente verranno esposte più oltre in questa Nota, mi hanno sempre condotto alla formazione dei palladosolfocianati.

Espongo nella presente Nota i risultati di queste mie ricerche.

Parte storica.

Nell'anno 1867 Croft (2) in una Memoria sui composti del palladio, dopo di aver parlato di alcuni composti palladoammonici (tra cui il solfocianuro $[Pd(NH^3)^2(SCN)^2]$), accenna ad un solfocianuro di palladio e potassio. Egli descrive con brevissimi cenni questo sale e conclude col dire che dalle poche analisi che egli potè fare su esso, sembra che la composizione di questo sale sia identica a quella del corrispondente composto del platino; non riporta però in proposito analisi, nè dà alcuna formola.

Nell'anno 1875 S. Kern (3) in una breve Nota di indole analitica avverte che in presenza di solfocianuri i sali palladosi (cloruro, nitrato) non dànno la reazione caratteristica dello joduro palladoso per la possibile formazione secondo l'Autore di un solfocianuro di palladio solubile.

Son queste le uniche notizie che si hanno fino ad oggi intorno ai solfocianuri del palladio.

(1) Annalen der Pharmacie, *92*, 285.
(2) Chemical News, *16*, 53.
(3) Chemical News, *32*, 242.

Parte sperimentale.

I. *Solfocianuri del palladio bivalente.*

Solfocianuro palladoso $Pd(SCN)^2$. — Si ottiene nel miglior modo aggiungendo a temperatura ordinaria ad una soluzione di cloropalladito potassico $PdCl^4K^2$ una soluzione di solfocianuro potassico, nei rapporti di una molecola del primo sale per due del secondo. La soluzione del cloropalladito si decolora e si ottiene precipitato il solfocianuro come sostanza amorfa, in fiocchi rosso-marrone, che può meglio farsi deporre su bagnomaria.

Fornì all'analisi (1) i seguenti risultati:

I. Sost. gram. 0,3722 ⟶ gram. 0,1762 Pd
II. » » 0,4119 ⟶ » 0,1956 »
III. » » 0,3303 ⟶ » 0,6981 SO^4Ba
IV. » » 0,2866 ⟶ » 0,6066 »

Per 100 p. di sost. si ha:

	Trovato				Calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per $Pd(SCN)^2$
Pd	47,38	47,50	—	—	47,71
S	—	—	29,07	29,11	28,86

Il solfocianuro palladoso si scioglie con grande facilità, specialmente se ancora umido, in una soluzione di solfocianuro potassico, comunicando alla soluzione un colore rosso-sangue intenso e fornendo il:

Palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$ che però si ottiene nel miglior modo, agendo su una soluzione di cloropalladito potassico con una di solfocianuro potassico, nel rapporto di una molecola del primo per quattro dell'ultimo. La reazione si effettua anche a temp. ordinaria; la soluzione assume il colore rosso intenso caratteristico di questi composti solfocianici.

Si porta a secco su b. m., si esaurisce il residuo con alcool etilico che lascia indisciolto il cloruro potassico; si evapora nuovamente a secco la soluzione alcoolica del palladosolfocianuro e si fa poi ricristallizzare quest'ultimo dall'acqua. Si ottiene così in bei cristalli aghiformi, rosso rubino, i quali col calore prima fondono e poi si decompongono.

I. Sost. gram. 0,4982 ⟶ gram. 0,3366 Pd + SO^4K^2 ⟶ gram. 0,1440 Pd
II. » » 0,3180 ⟶ » 0,2150 » ⟶ » 0,0798 »
III. » » 0,4694 ⟶ » 0,3183 » ⟶ » 0,1986 SO^4K^2
IV. » » 0,2100 ⟶ » 0,4730 SO^4Ba

(1) Le determinazioni del palladio vennero eseguite allo stato di metallo; il metallo ridotto si arroventava in corrente di idrogeno e si lasciava raffreddare in corr. di CO^2.

	Trovato				Calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per $Pd(SCN)^4K^2$
$Pd + SO^4K^2$	67,57	67,64	67,81	—	67,28
Pd	24,88	25,10	—	—	25,44
K	—	—	19,00	—	18,79
S	—	—	—	30,99	30,79

Il palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$, così ottenuto, corrisponde perfettamente al platosolfocianuro potassico $Pt(SCN)^4K^2$ che si ha, come è noto, facilmente ed in modo identico per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinito potassico $PtCl^4K^2$. La soluzione del palladosolfocianuro di potassio trattata con acidi forti (HCl, HNO^3) lascia precipitare abbondantemente il solfocianuro palladoso e giunge anche a decolorarsi completamente.

Il palladosolfocianuro di potassio è da riguardarsi, a simiglianza del platosolfocianuro, come un vero sale complesso. Questo appare anzitutto dai valori che si ricavan per Δ ($= \mu_{1024} - \mu_{32}$) dalle determinazioni di conducibilità elettrica delle soluzioni diluite di questi due rodanati. Ho perciò determinato la conducibilità equivalente tanto di una soluzione di $Pd(SCN)^4K^2$ che di $Pt(SCN)^4K^2$ (preparato quest'ultimo per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinito potassico) a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a quella $v = 1024$ litri. I valori μ delle conducibilità trovansi qui sotto espressi in unità Siemens (temp. del termostato $= 25°$ C.):

v	$^1/_2 Pd(SCN)^4K^2$ μ	$^1/_2 Pt(SCN)^4K^2$ μ
32	113,8	103,2
64	117,4	107,6
128	122	111,8
256	126,5	116
512	130,5	118,7
1024	134,7	122,5
	$\Delta = 20,9$ $\mu\infty = 139,7$;	$\Delta = 19,3$ $\mu\infty = 127,5$

A lato dei valori di Δ trovansi calcolati i valori limiti di conducibilità $\mu\infty$ dedotti per le soluzioni di questi due rodanati complessi dai valori di μ_{1024}, secondo le indicazioni date da Bredig (1). Detraendo dai due valori di $\mu\infty$ la velocità di migrazione del ione K ($= 70,6$), si deducono le seguenti velocità di migrazione per i due anioni:

$$[Pd(SCN)^4]'' = (139,7 - 70,6) = 69,1$$
$$[Pt(SCN)^4]'' = (127,5 - 70,6) = 56,9$$

(1) Zeitschr. physik. Chemie, *13*, 198, 1894.

valori che non si discostano molto da quello (= 53,4 (in Ohm)) trovato da Walden (1) per l'anione $[Pt(SCN)^6]''$.

La natura complessa del palladosolfocianuro di potassio ci vien del resto dimostrata dalla facoltà che ha esso di dare nettamente doppi scambî con le soluzioni saline di metalli pesanti. È in tal modo che ho preparato il:

Palladosolfocianuro d'argento $Pd(SCN)^4Ag^2$, sale amorfo, insolubile, color carnicino, che si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa di palladosolfocianuro potassico una soluzione di nitrato d'argento. La soluzione del sale potassico si decolora così completamente, specie se si fa raggrumare il precipitato in seno al liquido su bagno maria.

I. Sost. gr. 0,3692 ⟶ gr. 0,2127 $Pd + Ag^2$ ⟶ 0,1930 Cl Ag
II. » » 0,4115 ⟶ » 0,2378 » » ⟶ 0,2149 »
III. » » 0,2026 ⟶ » 0,3472 SO^4Ba.

	Trovato			Calcolato
	I.	II.	III.	per $Pd(SCN)^4Ag^2$
$Pd + Ag^2$	57,61	57,80	—	58,06
Ag	39,34	39,31	—	38,94
S	—	—	23,57	23,13

Palladosolfocianuro di bario $Pd(SCN)^4Ba$. — Si preparò dal sale potassico messo in reazione con la quantità calcolata di cloruro di bario, portando a secco e riprendendo poi con alcool nel modo seguito per la preparazione del sale di potassio. È un sale solubilissimo in acqua e che così si ottiene in massa solida cristallina:

I. Sost. gr. 0,4718 ⟶ gr. 0,1087 Pd
II. » » 0,4415 ⟶ » 0,0998 »
III. » » 0,3421 ⟶ » 0,1698 Ba SO^4
IV. » » 0,1996 ⟶ » 0,3966 »

	Trovato				Calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per $Pd(SCN)^4Ba$
Pd	23,03	22,60	—	—	22,28
Ba	—	—	29,18	—	28,88
S	—	—	—	27,33	26,94

Acido palladosolfocianidrico $(Pd(SCN)^4H^2$. — Si tentò di prepararlo sciogliendo il solfocianuro palladoso in acido solfocianico (2), fino a rifiuto.

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *23*, 375.

(2) La soluzione acquosa di questo acido venne agevolmente preparata per azione di acido solfidrico sul solfocianuro mercurico, con le norme indicate in proposito da Rosenheim e Cohn (Zeitschr. anorg. Chemie, *27*, 288).

La soluzione però concentrata su b. m. od anche a temperatura ordinaria nel vuoto secco, giunta ad una certa concentrazione si decompone precipitando nuovamente il solfocianuro palladoso. Egualmente si comporta la soluzione dell'acido liberato da una soluzione a titolo noto di palladosolfocianuro di bario con quantità calcolata di acido solforico. Questa decomponibilità dell'acido palladosolfocianidrico concorda con quella dell'acido platosolfocianidrico che non è stato neppur esso potuto isolare.

II. *Solfocianuri del palladio tetravalente.*

Espongo qui brevemente i tentativi eseguiti per ottenere i palladisolfocianati $Pd(SCN)^6X^2$.

I. Il punto di partenza più conveniente per ottenere questi sali, a similianza dei platisolfocianati, sembrerebbe essere il cloropalladato potassico $PdCl^6K^2$, senonchè questo sale non vi si presta per la nota dissociazione cui va soggetto in soluzione acquosa ed il co eguente passaggio a cloropalladito $PdCl^4K^2$.

Si pose tuttavia in reazione una quantità nota di cloropalladato potassico (una mol.) con una quantità di solfocianuro potassico, poco superiore alla teorica (6 mol.), raffreddando con ghiaccio e mantenendo le soluzioni il più possibilmente concentrate. La reazione avviene a reddo; l'acqua assume subito un bel colore rosso, ed agitando il cloropalladato scomparisce completamente. Dalla soluzione comincian già a temperatura ordinaria a svolgersi forti odori di prodotti solfocianici: se ne separa solfocianuro palladoso in quantità sempre crescente ed infine dal liquido concentrato nel vuoto secco cristallizza, con pessimo rendimento, il palladosolfocianuro $Pd(SCN)^4K^2$.

La reazione tra il cloropalladato ed il solfocianuro potassico non si effettua in ambiente alcoolico. Non è quindi possibile dal cloropalladato giungere ai palladisolfocianati.

II. Altra via da seguirsi era di sciogliere il biossido di palladio o meglio un idrato di biossido di palladio in acido solfocianico in presenza di solfocianuro potassico. Ben poche notizie e nessun dato sicuro si hanno però circa gli idrati di biossido di palladio, intorno ai quali è necessario che mi soffermi brevemente.

Esistono intorno agli idrati di PdO^2 vaghe indicazioni di Berzelius (1), di Fischer (2), di Woehler (3) e di Mailfert (4), i quali ottennero, con metodi molto differenti, degli idrati di PdO^2 dei quali non dettero però analisi, nè

(1) Ann. de chim. et phys. [2] *40*, 81 (1829).
(2) Pogg. Ann. *74*, 123 (1844).
(3) Ann. Chem. Pharm. *146*, 263, 375 (1868).
(4) Compt. Rend. *94*, 860, 1186 (1882).

tanto meno formole, limitandosi a caratterizzarli dal solo fatto che con acido cloridrico svolgevano cloro.

Io ho sciolto a temperatura ordinaria una certa quantità di cloropalladato potassico in una soluzione al 10 % di idrato potassico. Agitando il cloropalladato passa completamente in soluzione e si finisce così con l'avere un liquido colorito in giallo-rossastro più o meno carico, un poco opalescente.

Da questa soluzione filtrata, raffreddando con ghiaccio, per neutralizzazione con acido acetico diluito ho precipitato una polvere fioccosa color ruggine simile all'idrato ferrico. Questa sostanza, ben lavata per decantazione con acqua a temperatura ordinaria, raccolta su filtro, venne seccata su cloruro di calcio fino a costanza di peso. Allo stato di secchezza assume un colorito marrone, molto scuro, quasi nerastro. Contiene acqua; si scioglie in acido cloridrico svolgendo cloro, specie per riscaldamento; dalla soluzione cloridrica il cloruro potassico precipita il cloropalladato potassico $PdCl^6K^2$.

All'analisi fornì i seguenti risultati (1):

I. Sost. gram. 0,3717 ⟶ gram. 0,2274 Pd
II. » » 0,5166 ⟶ » 0,3152 »
III. » » 0,4984 ⟶ » 0,3054 » ⟶ 0,1004 H^2O
IV. » » 0,7100 ⟶ » 0,1426 H^2O

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $Pd(OH)^4$
Pd	61,17	61,63	61,27	—	60,92
H^2O (180°-200°)	—	—	20,12	20,08	20,69

L'idrato analizzato corrisponde perciò alla formula $Pd(OH)^4$, vale a dire rappresenta l'*idrato palladico*, finora non conosciuto.

Allo stato umido questo idrato si scioglie facilmente in una soluzione (al 10 % circa) di acido solfocianico. Dalla soluzione limpida cui fu aggiunto un po' di solfocianuro potassico, si svolgevano però anche a temperatura ordinaria odori di prodotti solfocianici. La soluzione stessa abbandonata nel vuoto su potassa si intorbidò; dall'ultimo filtrato cristallizzò il sale $Pd(SCN)^4K^2$.

III. Rimaneva da eseguire ancora un altro tentativo. Agendo (2) con bromo in quantità calcolata sulla soluzione raffreddata del platosolfocianuro potassico, $Pt(SCN)^4K^2$, questo viene trasformato in platisolfocianato $Pt(SCN)^6K^2$:

(1) Il residuo del palladio metallico venne pesato per controllo dopo essere stato lisciviato con acqua per asportare le piccole inevitabili tracce di alcali rimaste aderenti all'idrato malgrado i numerosi lavaggi. Inoltre venne dosato il palladio anche nel biossido disidratato e fu trovato concordante con la formola PdO^2.

(2) Miolati e Bellucci, Gazz. Chim. Ital. *30*, (2) 5 (1901).

$$2\,Pt(SCN)^4K^2 + Br^2 = Pt(SCN)^6K^2 + Pt(SCN)^2 + 2\,BrK$$

vale a dire si passa dalla serie platinosa alla platinica.

In eguali condizioni io ho fatto agire in quantità calcolata il bromo su una soluzione concentrata di palladosolfocianuro potassico $Pd(SCN)^4K^2$. A temperatura ordinaria non avviene alcuna alterazione nella soluzione di questo sale ed essa si mantiene limpida. Abbandonata nel vuoto secco si decompone in parte: precipita solfocianuro palladoso e ricristallizza poi il palladosolfocianuro. Evaporata col calore, giunta ad una certa concentrazione, il rodanosale si scompone completamente con precipitazione di solfocianuro palladoso.

Il palladosolfocianuro di potassio si discosta perciò notevolmente a questo riguardo dal comportamento del platosolfocianuro.

Si riafferma adunque con la nessuna stabilità dei palladisolfocianati, la grande e generale tendenza del palladio alle forme bivalenti.

I palladosolfocianati da me descritti $Pd(SCN)^4X^2$ trovano perfetto riscontro oltre che nei platosolfocianati, anche in alcuni solfocianuri dell'altro metallo omologo, vale a dire del nichel. I solfocianuri del nichel, scoperti qualche anno fa da Rosenheim e Cohn (1), secondo le ricerche di questi due Autori, volendo conservare la distinzione finora accettata di sali doppi e sali complessi, vanno però ascritti nettamente alla classe dei sali doppi, $(Ni(SCN)^2, 2\,SCNK)$ a differenza di quelli del platino e palladio (ed in contrasto anche con i cobaltosolfocianuri $Co(SCN)^4X^2$ che secondo le ricerche di questi stessi due autori vanno considerati come veri sali complessi).

I palladosolfocianati appartengono del resto al tipo $(AX^4)M^2$ che è il più frequente tra i varî tipi fin qui noti di rodanosali: $[(AX^3)M; (AX^4)M^2; (AX^6)M^4)]$ derivati dai metalli bivalenti. Dopo la loro identificazione non restano così sconosciuti per i metalli bivalenti altro che i rodanosali del Cu'', Mo'', Ir''.

Per la non stabilità poi dei palladisolfocianati rimangono tuttora i platisolfocianati $Pt(SCN)^6X^2$ a rappresentare gli unici rodanosali di tipo puro che si conoscano per i metalli tetravalenti ed anche di valenza superiore, per i quali ultimi (Ti^{IV}, Vd^{IV}, Mo^{V}, W^{V}, Ur^{VI}), non son noti, nelle forme limiti di combinazione, altro che ossirodanati.

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *27*, 292.

Geologia applicata. — *Sulle condizioni sfavorevoli per i pozzi artesiani tra Roma ed i Colli Laziali.* Nota di G. de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio T. Taramelli.

Mi sono proposto di riconoscere la possibilità di riuscita di un foro artesiano nella regione — ad Est di Roma — compresa dalle falde del Vulcano Laziale, dalle due vie Collatina ed Ardeatina ed a monte delle tenute della Cervelletta e di Cecchignola (fig. 1). Questa zona, — intesa con confini meno rigorosamente determinati — presentando una vera unità geologica, permette allo studioso di poter formulare una risposta categorica al problema propostosi. Ciò dimostra ancora una volta che la geologia non è avara di reali ed economici vantaggi.

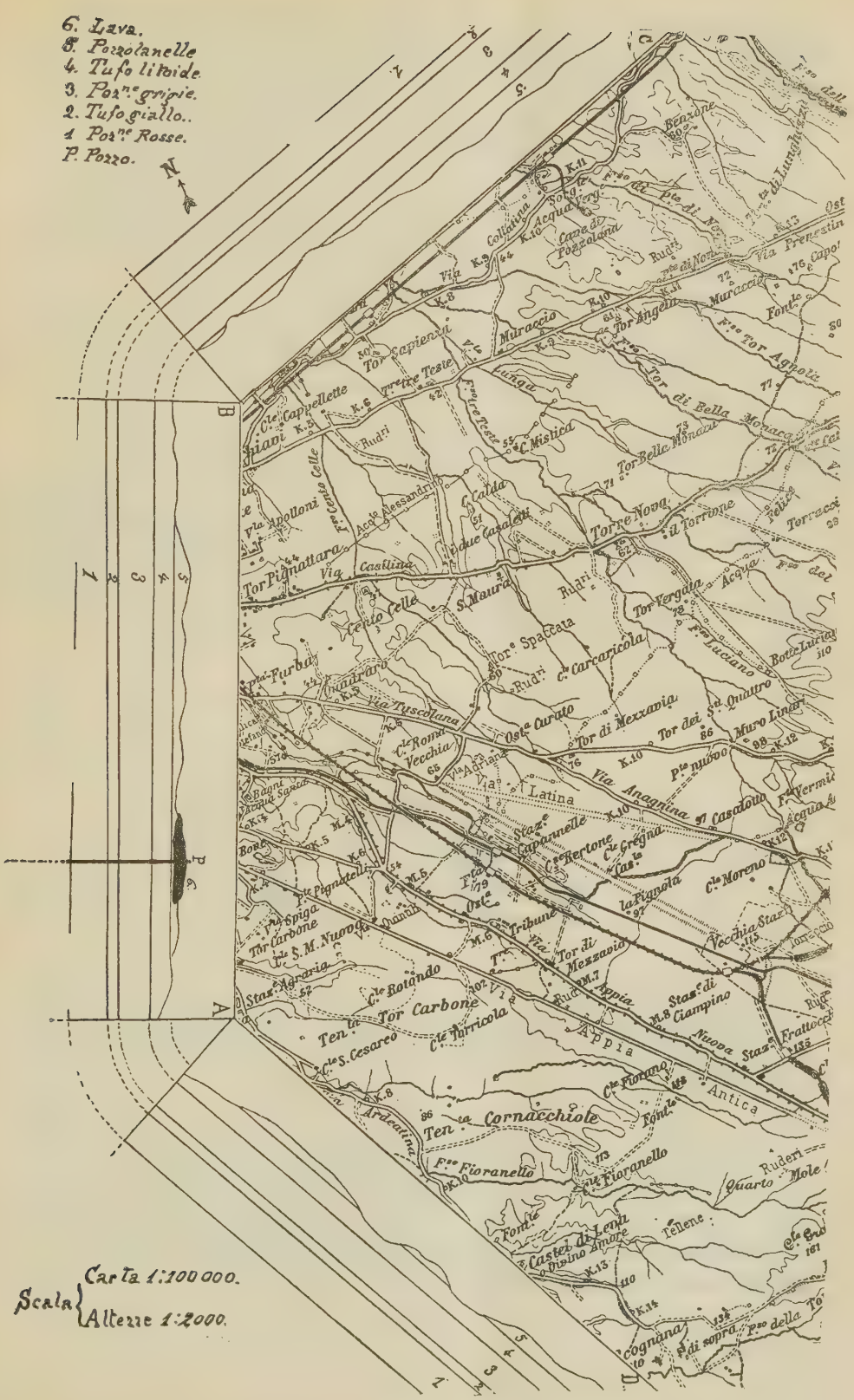
Fortunatamente l'area presa in esame è geologicamente conosciuta e formò oggetto pure di ricerche idrografiche. Riuscirei inutilmente prolisso se mi accingessi a sciorinare la locale bibliografia, invece ad essa farò appello per attingervi quanto mi sarà strettamente necessario. Ora, a titolo di lode, ricorderò i nomi di coloro che maggiormente illustrarono il campo delle presenti ricerche e cioè: Ponzi, Strüver, Meli, Verri, Portis, Zoppi, De Marchi, Sabatini, Perrone, Clerici ecc. e specialmente segnalo il Verri, come quegli che per il primo riconobbe l'ordine costante degli strati che si sovrappongono nella stessa regione. Per tale ragione si potrà parlare di questa zona, di natura eminentemente vulcanica, come essa fosse costituita da rocce sedimentarie marine di notevolissima regolarità. È naturale che il mio studio si riferisca esclusivamente agli strati nei quali può penetrare ed indagare l'occhio del geologo.

Perchè una falda acquifera sia artesiana è necessario che si verifichino alcune principali condizioni geologiche, stratigrafiche ed idrauliche. Passo in rassegna, con uno studio geologico e topografico, le condizioni stesse per riconoscere se si verificano nella nostra zona.

I. Condizione geologica. *Il terreno deve essere formato da strati a bacino e quindi l'affioramento dei diversi elementi è in curve concentriche* (1).

Naturalmente fra gli strati attraversati almeno uno deve essere impermeabile e la disposizione a bacino non è necessaria che sia intera.

(1) Non credo sia il caso d'impegnarmi nella discussione che presentemente si agita fra Ientzsch, Pantanelli da una parte e Stapff, Herzberg, Stella dall'altra. (*Sulla presunta influenza della pressione degli strati nella salienza delle acque artesiane.* Stella, 1904).


6. Lava.
5. Pozzolanelle
4. Tufo litoide.
3. Pozz.e grigie.
2. Tufo giallo..
1. Pozz.e Rosse.
P. Pozzo.
N
Scala Carta 1:100 000.
Altezze 1:2000.
Latina
Appia
Antica
Torre Nova
Tor Carbone
Cornacchiole
Fioranello
Castel di Leva
Tellene
Quarto
Ruderi
Via Anagnina
Via Tuscolana
Via Appia
Via Latina
Via Tor di Mezzavia
Via Ardeatina
Via Castellina
Via Frenestrina
Via Tiburtina
Via Prenestina
Via Labicana
Via Casilina
Via Collatina
Via Tuscolana
Via Appia Nuova
Via Ostiense
Via Portuense
Via Aurelia
Via Cassia
Via Flaminia
Via Nomentana
Via Salaria
Via Pinciana
Via Nomentana Nuova
Via Tiburtina Valeria
Via Prenestina Nuova

È quindi indispensabile la conoscenza geologica della regione. Indagherò la struttura geologica studiando specialmente le sezioni che più profondamente incidono il terreno e specialmente quelle che lo circoscrivono.

Vicino alla linea AB (fig. 1) sono conosciute molte sezioni geologiche, ma tra queste deve specialmente essere ricordata quella stabilita con i materiali estratti con la trivellazione a Capo di Bove. Essa fu eseguita alla batteria Appia Antica nel 1884 ed i materiali furono studiati dal Perreau, dal Ponzi, dal Verri, dal Clerici, dal Portis e dal Sabatini. In seguito riferirò i risultati stratigrafici, ora ricordo che l'acqua venne segnalata in due livelli distinti, a 42,12 m. ed a 83,30 m. dal suolo. Il primo in rapporto del tufo giallo ed il secondo delle marne. Il pozzo non sortì l'effetto desiderato. Note sono altresì la importante sezione ai Cessati Spiriti, ora solo in parte visibile, quella della Valle della Caffarella, come l'altra del Tavolato ecc. Alle citate sezioni ne aggiungo un'altra, la quale, quantunque vicinissima a quella dei Cessati Spiriti, per essere presentemente aperta e completa e per raggiungere un velo acquifero, merita certamente di essere ricordata (fig. 2).

Nella Tenuta Corva, presso la via che dai Cessati Spiriti conduce a Porta Latina, prima di arrivare al Casale della Caffarella, ai fianchi di un poggetto coronato da ruderi, sono aperte parecchie cave di pozzolana grigia e rossa. Il versante ad occidente presenta la seguente successione:

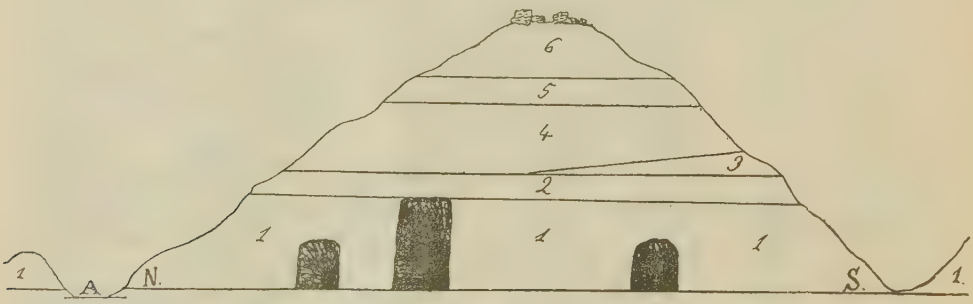


Fig. 2. — Lunghezze, 1 : 1000. Altezze 1 : 500. N-S c. m. 30 s/m.

N. 6. Tufo litoide da costruzione, alterato, m. 3. — 5. Tufo terroso, m. 1,20. — 4. Pozzolane grigie (*nere*), m. 4,50. — 3. Tufo terroso. — 2. Tufo giallo, breccioide, sfaldabile (Conglomerato giallo. Clerici), m. 1,50. — 1. Pozzolane rosse, m. 6. — A. Velo acquifero.

Tenendo conto della costante successione degli stessi strati in tutte le sezioni, si può ricostruire una sezione schematica generale della regione secondo il lato AB, come ho fatto nella fig. 1, sottoponendo a Capo di Bove anche quanto ci ha fatto conoscere la trivella, senza entrare in inutili digressioni sul valore del materiale estratto.

Lunghesso il lato BC, verso il Nord, si hanno molte sezioni geologiche ed a queste potrei accompagnare quelle rilevate lungo i fossi di Tor Agnola, di Bella Monaca, di Tre Teste, ma le tralascio per brevità e perchè poco profonde e simili fra loro. Riporterò invece la sezione lungo il fosso di Ponte di Nona (fig. 3), risalendolo dalla Via Collatina, come la meno conosciuta e più profonda. Partendo dalla Stazione di Salone e più precisamente dal piano, dal quale spiccia l'Acqua Vergine (m. 24 $^{s}/_{m}$), se si rimonta il fosso, s'incontrano le pozzolane grigie, prima coronate da sottile strato di tufo litoide,

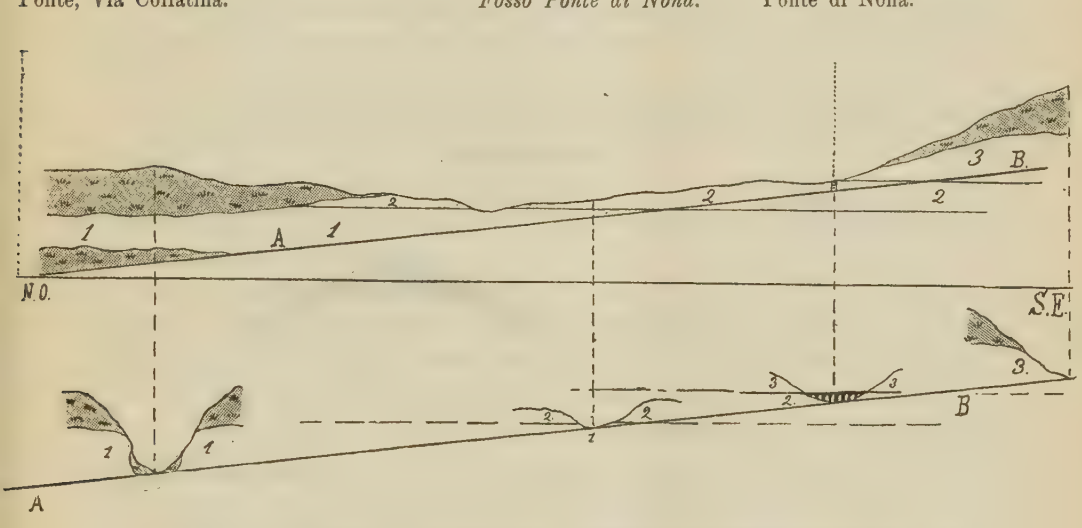


Fig. 3. — Lunghezze, 1 . 25000. Altezze, 1 : 2000. Linea NO-SE a m. 26 $^{s}/_{m}$.
Linea AB, Fosso Ponte di Nona. La superfice oscura rappresenta sempre il terreno vegetale.
N. 3. Pozzolanelle, m. 10. — 2. Tufo litoide, m. 7. — 1. Pozzolane grigie.

poi questo solamente sino a formare col suo livello superiore il piano del Ponte di Nona. Le colline circonvicine, topograficamente più elevate, sono costituite dalle pozzolanelle. Dalla figura 3 non solo si ricava la disposizione dei materiali rispetto ad un piano che comprende pure il fosso, ma pure quattro sezioni perpendicolari ad esso.

Anche per questo lato BC, non essendovi dati contrari, si può costruire una simile sezione schematica (fig. 1).

Passiamo al lato che guarda a mezzogiorno, cioè quello che accompagna la Via Ardeatina, AD. Dalle cave che si trovano lungo questa via è facile

ricomporre la serie, già riscontrata, dai tufi alle pozzolanelle: tuttavia non riusciranno inutili le tre seguenti sezioni contigue:

Destra. Fosso Cecchignola. Via Ardeatina. Sinistra.

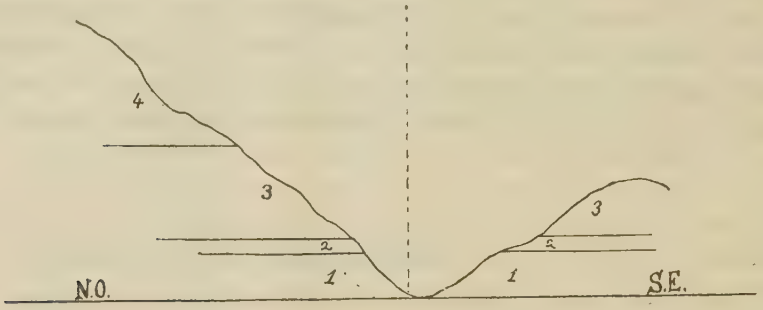


Fig. 4. — Lunghezze, 1:1000. Altezze, 1:500 Linea NO-SE a 45 m. $^{s}/_{m}$.
N. 4. Pozzolanelle, m. 8. — 3. Tufo litoide, m. 6. — 2. Tufo argilloso, m. 1.
1. Pozzolane grigie.

Fosso Cecchignola. *Via Ardeatina.* Ponte Fiorano.

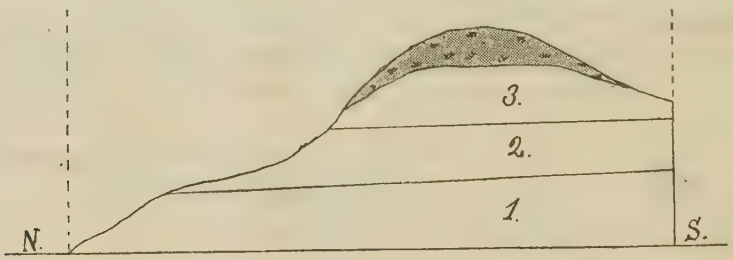


Fig. 5. — Lunghezze, 1:2500. Altezze, 1:1000. Linea N-S a 47 m. $^{s}/_{m}$.
N. 3. Pozzolanelle. — 2. Tufo litoide. — 1. Pozzolane grigie.

Ponte Fiorano. *Fosso Fioranello.* C. Fioranello.

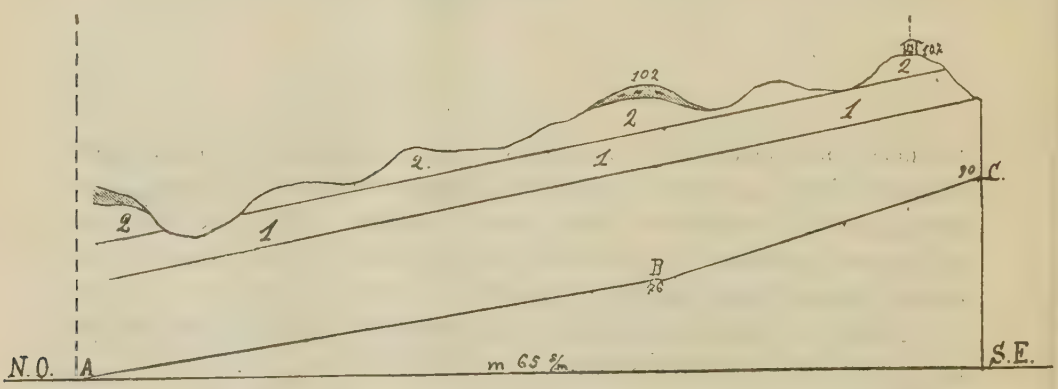


Fig. 6. — Seguito della sezione precedente. Lunghezze, 1:25000. Altezze, 1:1000. — N. 2. Pozzolanelle; le scorie vi aumentano di numero e di mole avvicinandosi al Vulcano. — 1. Tufo litoide; si differenzia pochissimo da quello che trovasi più vicino a Roma. — Linea NO-SE a m. 65 $^{s}/_{m}$. — ABC. Fosso di Fioranello.

Anche queste sezioni dimostrano addirittura l'identità della successione stratigrafica anche dall'altro versante della corrente lavica che termina a Cecilia Metella. Se non si raggiungono gli elementi più profondi lo si deve alla elevazione della superficie esterna che non gl'incide. Anche per la linea BD adunque si può tracciare la sezione schematica della fig. 1.

Le pendici del Laziale, che segnano il confine orientale, sono geologicamente diverse dalla regione in istudio. Invero è risaputo che il gran cono, detto dell'Artemisio, proprio in questa direzione si slabbrò, si lacerò e profondamente si sconvolse. Quivi adunque la stratigrafia è ben lungi dall'essere regolare ed il Vulcano è diviso dalla nostra zona per profondi e ripetuti accidenti stratigrafici, che costituiscono un limite ben marcato di divisione. Ecco quanto è dato sapere riguardo alla parte orientale della regione in esame, la quale luminosamente ha dimostrato anche nelle parti centrali una unità geologica veramente notevole.

Non voglio però nascondere alcune irregolarità, la cui conoscenza ha qualche interesse per lo studio presente.

a) Gli strati non conservano sempre la stessa potenza; si hanno variazioni sensibili anche dentro spazî ristretti. Però solo eccezionalmente le differenze divengono notevoli.

b) Gli strati andando verso il cratere crescono in altitudine; come aumenta nella stessa direzione la potenza dei singoli strati, i quali subiscono cambiamenti litologici con passaggi graduali da Roma al centro di origine.

c) Vi hanno strati di tufi argilloso-terrosi che talvolta mancano, tal'altra sono presenti; similmente da esigue potenze ne raggiungono delle ragguardevoli. Essi si trovano generalmente fra le pozzolane rosse e grigie, cioè sopra e sotto il tufo giallo e sotto il tufo litoide: ma non mancano talvolta fra gli altri elementi. Il nostro studio che ha per oggetto una notevole area, può trascurarli per la loro discontinuità; sono invece da tenersi di mira, perchè impermeabili, nelle ricerche strettamente localizzate per il rinvenimento di falde acquifere secondarie.

Riassumendo la serie stratigrafica negli elementi costanti e sovrapponendovi quelli che ricoprono piccola parte della nostra zona e sotto collocando gli strati riconosciuti dalla trivellazione a Capo di Bove, si ottiene la seguente pila stratigrafica:

11. Formazione del Tavolato. A destra ed avanti alla lava di Capo di Bove.
10. Colata di Capo di Bove, ecc.
9. Pozzolanelle.
8. Tufo litoide.
7. Pozzolane grigie.
6. Tufo giallo, soventi accompagnato da tufi terroso-argillosi.
5. Pozzolane rosse.

4. Tufi pisolitici.
3. Marne con molluschi d'acqua dolce.
2. Sabbie e ghiaje calcari.
1. Marne marine.

Il pozzo raggiunse la profondità, dal suolo, di m. 116,18. Orifizio a m. 70,30 $^{s}/_{m}$.

La prima condizione geologica si verifica; ma solo in parte, perchè la inclinazione degli strati, da oriente verso occidente, è ben tenue e non forma un bacino, quale esigerebbe la condizione enunciata. Tuttavia, quanto finora abbiamo esposto, non esclude l'origine di una falda artesiana, ma solo la rende moltissimo difficile. Da strati impermeabili potrebbero funzionare, quantunque malamente, i tufi litoidi o meglio quello giallo, anche perchè questo è soventi accompagnato da tufi terroso-argillosi.

II. Condizione tettonica. *Si deve riscontrare la mancanza di disturbi stratigrafici, i quali alterano e spesso disperdono la falda acquifera.*

Questa condizione non si verifica, perchè proprio a monte della nostra regione, donde dovrebbero provenire le acque per poter acquistare una congrua superficie piezometrica, essa è tagliata dal resto del monte dai più profondi disturbi tettonici. Laonde quantunque la stratigrafia della regione sia regolarissima, s'intende per quanto può scrutare lo sguardo geologico, pure per essere tagliata appunto da quella parte donde l'acqua dovrebbe guadagnare elevazione sopra i punti di disperdimento, non si può ammettere la formazione della falda artesiana.

III. Condizione idraulica. *È necessario e sufficiente che la superficie piezometrica o dei carichi passi sopra il suolo.*

La regione nostra formò parziale oggetto di studio a parecchie monografie della Carta idrografica d'Italia; a quelle quindi rimando chi avesse vaghezza di conoscere esattamente i dati dell'idrografia. Duolmi però dover muovere a quei poderosi ed importanti lavori alcune osservazioni, le quali se non alterano il valore dei dati di fatto, menomano certamente le conclusioni e l'efficacia dell'indirizzo di quelle ricerche. Egli è per questo che forzatamente sono indotto ad enumerare brevemente le ragioni del mio debole dissentimento nel fattispecie.

Le ricerche idrografiche suppongono, partendo dai dati geologici, che il fondo delle valli della nostra regione sia costituito quasi sempre dal tufo litoide, mentre ciò avviene solo in rari casi e per limitato spazio (vedansi le sezioni).

La costante successione degli strati non fu tenuta presente, nè nel redigere la carta geologica, nè dipendentemente nel costruire quella idrografica. Quindi non giusta distribuzione degli affioramenti delle rocce, nè sicuro riferimento del relativo potere di permeabilità.

Non furono eseguite in antecedenza ricerche speciali, sul terreno, per stabilire il comportamento delle rocce alla permeabilità.

Non è dimostrata affatto l'ammessa unità genetica della tettonica della regione in istudio col cono laziale.

Intesi, con queste riserve, i dati che ci forniscono le carte idrografiche locali, passo a ricordare qualche altro dato utile al nostro caso.

Alla base della sezione di Tenuta Corva si trova un velo acquifero corrispondentemente alle pozzolane rosse ed alla stessa altezza di quello trovato nella galleria inferiore dei Cessati Spiriti e di quello che alimenta la vicina sorgente dell'Acqua Santa; sempre in relazione con le pozzolane rosse. Identica origine deve ripetere la sorgente della Caffarella. Tutti i veli poi si trovano quasi alla medesima altitudine.

Nella Tenuta di Tor Mezzavia, sulla via Appia Nuova, è stato opportunamente praticato un pozzo profondo m. 13, che rende c. 18 m^3 ogni 24 ore, avendo una superficie filtrante di non più di 20 m^2. Con tutta probabilità il fondo trovasi sopra il tufo litoide. Nella limitrofa tenuta nelle identiche condizioni ne fu scavato un altro che dà il medesimo rendimento. Quivi trovasi pure una sorgente effimera che fornisce acqua solo l'inverno e proviene, con moltissima probabilità, dal piano di posa della vicina corrente lavica.

La Cantoniera di Tor Agnola è fondata sopra il livello più basso dei tufi litoidi. Quivi un pozzo profondo m. 22,50 fornisce in gran copia eccellente acqua. Ora tenendo conto delle altitudini e della profondità del pozzo si viene a stabilire la medesima quota per la falda acquifera tanto a Tor Agnola che alla sorgente dell'Acqua Vergine. Anche le loro relazioni geologiche dovrebbero essere le medesime, cioè colle pozzolane rosse.

Necessario complemento dei dati sulle falde acquifere sono, senza dubbio, i valori altimetrici degli strati. Dobbiamo specialmente al Verri la conoscenza di molti dati altimetrici riguardanti particolarmente il piano di posa del tufo litoide. Altri innumerevoli si possono facilmente raccogliere e dalle sezioni e dalle carte geologiche che riguardano la regione. Ne renderò noti alcuni che ho, con la carta topografica I. M. al 25.000, ricavati sul posto.

A Valle della Pescina, nella Valle Lunga e vicino alla via Prenestina, il riposo del tufo litoide oscilla fra 30-35 m. $^s/_m$.

Dove dalla Prenestina si allontana la strada di Lunghezza, che poi prende il nome di Collatina, si osservano le pozzolane grigie col loro rispettivo riposo poco sotto la quota m. 29 $^s/_m$.

Lungo la Via Prenestina stessa l'antico ponte di Nona segna col suo piano, m. 54 $^s/_m$, il limite superiore del tufo litoide (vedi fig. 3).

La Cantoniera della Valle del fosso di Tor Agnola è fondata sopra al livello inferiore dei tufi litoidi, cioè, circa a m. 43 $^s/_m$.

I dati riferiti confermano che gli strati pendono verso Roma, come già è stato detto, ma con dolcissima inclinazione.

Inoltre si comprende che le falde acquifere sono poche e di tenue entità: solo la falda acquifera che trovasi in rapporto con le pozzolane rosse è veramente notevole, come si congettura dalla quantità di acqua che misuriamo nei punti di disperdimento, tra questi cito la sorgente dell'Acqua Vergine e quella dell'Acqua Santa ecc.

Ora essendo i disperdimenti circa alla quota m. 23; non sollevandosi il velo acquifero da raggiungere la sommità dello strato delle pozzolane rosse per venire a contatto con lo strato impermeabile; non elevandosi le pozzolane verso il cono che di poco ed essendo dal cono per accidenti stratigrafici disgiunte, si può con tutta sicurezza asserire che la terza condizione, cioè l'idraulica, non si verifica punto. Invero tutti i punti della regione, essendo i più profondi quelli di disperdimento, giacciono superiormente a questi ed ai punti di alimentazione della falda acquifera, non affiorando le pozzolane rosse verso monte.

Adunque le condizioni tettoniche ed idrauliche non si verificano affatto e quindi si può assolutamente escludere la possibilità di riuscita di un pozzo artesiano nella regione in istudio. Ciò che ho legittimamente inferito con le ricerche topografiche e geologiche fu già sancito dall'esperienza. Invero la trivellazione del 1884 a Capo di Bove fallì completamente, quantunque avesse raggiunto le marne marine, *a fortiori* adunque dovrebbe fallire qualunque perforazione tentata più a monte.

Non parlo delle poche eventualità che potrebbero verificarsi contro la mia conclusione, perchè quanto ho esposto chiaramente dimostra l'impossibilità quasi assoluta della loro esistenza.

Non è questa l'occasione per additare quali sarebbero le vie più spedite e possibili per provvedere l'acqua alle zone sprovviste e come trarre il miglior partito specialmente della falda acquifera che si trova in rapporto con le pozzolane rosse.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco* (1). Nota del dott. Gilberto Rossi, presentata dal Socio Giulio Fano.

In una precedente Nota (2) ho analizzato dal lato anatomico lo stomaco del pollo, cercando di mettere in evidenza quelle disposizioni che hanno speciale importanza per l'argomento in studio, ed ho esposto i principali

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia dell'Istituto superiore di Firenze diretto dal prof. G. Fano.

(2) Gilberto Rossi. Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco. Questi Rendiconti, 1904, II, pag. 356.

metodi di indagine adoperati in tutta la serie delle ricerche; nella presente nota riporto i risultati ottenuti studiando le contrazioni dello stomaco ghiandolare e dello stomaco muscolare.

IV. — *Risultati.*

A) Contrazioni dello stomaco ghiandolare.

Il tracciato delle contrazioni peristaltiche dello stomaco ghiandolare, registrate col solito apparecchio con palloncino di gomma, è molto regolare e risulta da contrazioni della durata di 10-15 secondi che si ripetono in numero di due o tre per minuto; passato qualche tempo dall' introduzione dell' apparecchio, se l'animale è digiuno, la forma del tracciato si modifica e perde il suo aspetto regolare in seguito alla fusione delle singole contrazioni in gruppi che risultano di due o tre secondarie. Durante la digestione le contrazioni sono sempre isolate e regolari anche quando il palloncino è stato introdotto da molto tempo (fig. 1).

Fig. 1. — Contrazioni dello stomaco ghiandolare durante il periodo della digestione. Il tempo impiegato per scrivere il tracciato è di 5 minuti.

Tra le contrazioni della porzione ghiandolare e della porzione muscolare dello stomaco esiste una certa correlazione; registrando infatti contemporaneamente i moti dei due organi si trova che essi sono, se non sempre, per lo meno assai spesso alterni come aveva notato il Doyon (1).

(1) Doyon M., *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux.* Arch. de Physiol. normale et pathologique. 5e série, vol. VI, pp. 868-878.

B) Stomaco muscolare.

1. *Contrazioni dello stomaco muscolare.* — Palpando lo stomaco muscolare attraverso alle pareti addominali, si sente, durante il periodo della digestione, che esso è percorso per tutta la sua lunghezza da onde di contrazione e che mentre queste passano attraverso alla parte media, corrispondente alle grosse masse muscolari, tutto l'organo diviene estremamente duro e resistente. A questo stato segue un periodo di rilasciamento che perdura fino all'inizio di una nuova contrazione. Il fenomeno si coglie meglio al principio e alla fine del periodo della digestione, allorchè le singole contrazioni si seguono a intervalli più rari.

I fatti rilevati grossolanamente con la palpazione si possono registrare appoggiando sopra lo stomaco, con la tecnica già descritta, due leve nel

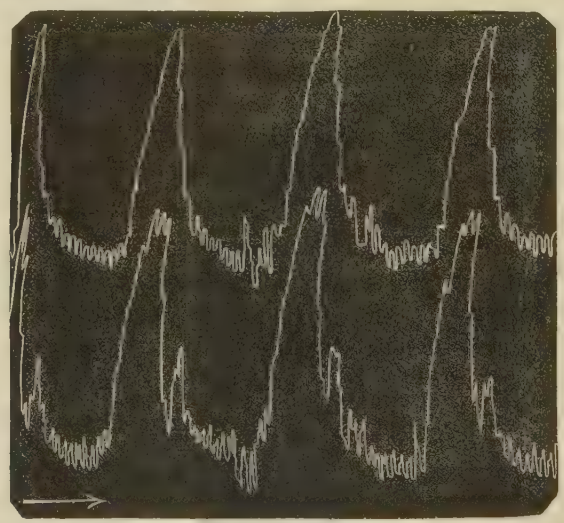


Fig. 2. — Il tracciato è ottenuto appoggiando una leva su ciascuno dei due rigonfiamenti. Le contrazioni avvengono presso a poco contemporaneamente. La durata della registrazione è di un minuto e mezzo.

segmento ventrale, una delle quali corrisponde al rigonfiamento caudale, l'altra alla massa muscolare. Vediamo allora dal tracciato, che prima si innalza la leva appoggiata sul rigonfiamento, poi quella appoggiata sul ventre muscolare, e che i due sollevamenti sono tanto più vicini quanto più vicine sono le leve tra loro; vediamo cioè che il segmento ventrale è percorso da un'onda di contrazione che si inizia nella parte più sottile e si propaga sino al ventre muscolare. In tal maniera si può seguire l'onda di contrazione del segmento ventrale dello stomaco, ma non è possibile fare la stessa cosa per quello dorsale, nel cui ventre non si può, per la sua posizione, appoggiare la leva; riesce

facile però appoggiandone una in corrispondenza del rigonfiamento craniale, mostrare che esso si contrae presso a poco contemporaneamente a quello caudale, che cioè nei due segmenti le onde si iniziano al medesimo tempo dalle due tuberosità (fig. 2). D'altra parte, siccome con un palloncino introdotto nella cavità del ventriglio, tra le due masse muscolari, si ottiene una sola curva di contrazione siamo autorizzati a credere che le due onde percorrano i due segmenti, in senso contrario, contemporaneamente. Se talora nelle curve così ottenute si hanno due apici, essi sono sempre molto vicini.

Quando lo stomaco muscolare dopo una contrazione si rilascia, si produce nella sua cavità una pressione negativa che si può facilmente misurare introducendo nel ventriglio un tubo pieno d'acqua in comunicazione con un piccolo manometro. Tale pressione negativa può esser corrispondente a 5-10 cm. d'acqua e si rileva anche nei tracciati scritti col metodo del palloncino, nei quali la leva, terminata la contrazione, si abbassa notevolmente sotto l'ascissa.

2. *Forma dell'onda di contrazione.* — È stata studiata dalla superficie esterna dello stomaco, attraverso le pareti addominali, con il sistema delle leve, e dalla cavità dell'organo col sistema del palloncino: i tracciati ottenuti con i due metodi si corrispondono. Il periodo contrattorio è più lento all'inizio, più rapido alla fine ed è seguìto da un periodo di rilasciamento che rapido prima, diviene poi più lento. Sovente il tratto ascendente o quello discendente della curva presentano inflessioni dovute a onde di contrazione secondarie che accompagnano quella primaria; queste inflessioni per il loro aspetto si distinguono facilmente da quelle che dipendono dal decorso non parallelo delle onde nei due segmenti. Ogni contrazione ha una durata che varia da 10″ a 20″.

3. *Le proprietà contrattili del tessuto muscolare.* — Dacchè le onde di contrazione si iniziano sempre nei medesimi punti, volli analizzare la proprietà contrattile del tessuto muscolare dei varî segmenti dello stomaco muscolare su striscioline staccate dall'organo, eliminando così, per quanto è possibile, quelle influenze estranee alla funzionalità intrinseca del tessuto alle quali esso deve essere normalmente sottoposto. Una strisciolina, tolta dai rigonfiamenti e adattata secondo la disposizione descritta nel capitolo della tecnica, manifesta proprietà contrattili sotto forma di piccole e lente contrazioni che cessano dopo venti minuti o mezz'ora, per dar luogo ad un periodo più o meno lungo di riposo, che termina a sua volta con un lento e graduale raccorciamento. Tali proprietà contrattili mancano invece nel tessuto dei ventri muscolari, dove non ritroviamo che la lenta contrattura finale. Mi sembra assai significativo il fatto che le proprietà contrattili, sieno esse miogeniche, o derivino da impulsi elaborati dalle cellule nervose contenute nel tessuto, si manifestino proprio nei punti nei quali, a stomaco integro prendono origine le onde di contrazione.

4. *Le oscillazioni del tono.* — Talora tra una contrazione e l'altra, lo stomaco muscolare apparisce alla palpazione come una massa dura e resistente, talora come un corpo flaccido e molle; questa diversità dipende dallo stato di tonicità delle pareti gastriche. Troviamo un'altra prova dei cambiamenti di questa condizione nel fatto che, in alcuni momenti, le variazioni di pressione della cavità addominale che accompagnano gli atti respiratorî, si trasmettono al palloncino contenuto nella cavità gastrica, mentre in altri mo-

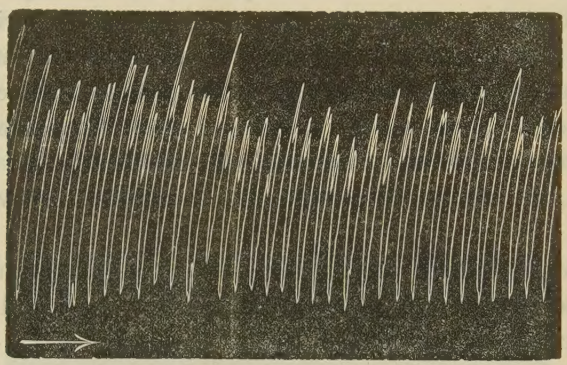


Fig. 3. — Contrazione dello stomaco muscolare. Tracciato ottenuto col sistema del palloncino.

menti ciò non avviene. In lunghi tracciati le variazioni del tono si vedono benissimo sotto forma di lente oscillazioni che si seguono a intervalli di 10-20 contrazioni (fig. 3).

Conclusioni.

Dall'ingluvie, attraverso la corta porzione di esofago che ne lo separa, i materiali ingeriti arrivano nello stomaco ghiandolare, dalle cui contrazioni peristaltiche sono spinti nello stomaco muscolare. Tale passaggio insieme a quello dei succhi secreti dello stomaco ghiandolare è facilitato dall'aspirazione che lo stomaco muscolare esercita nell'atto di rilasciarsi.

Nel ventriglio, che si può considerare formato da due segmenti muscolari di ugual forma disposti in senso inverso e uniti da una parte fibrosa, due onde di contrazione si partono dagli estremi sottili dei due segmenti e si propagano verso le parti più spesse (ventri), le quali con la potenza delle loro contrazioni comprimono e frantumano corpi solidi contenuti nello stomaco muscolare.

Lo studio delle proprietà contrattili del tessuto muscolare isolato, mostra che esse sono più evidenti proprio nei punti nei quali a stomaco integro prendono origine le onde di contrazione.

Nello stomaco muscolare si presentano manifeste oscillazioni del tono, che spesso assumono un decorso periodico.

V. C.